

UNAM  
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

"SÍNTESIS DE CERÁMICAS PIEZOELÉCTRICAS LIBRES DE PLOMO DE  
LA FAMILIA  $(\text{KNa})(\text{NbTa})\text{O}_3$ "

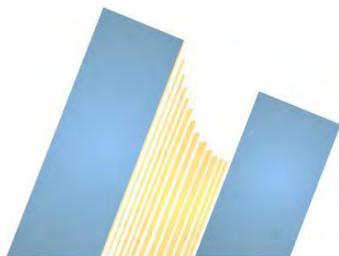
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS  
E INGENIERÍA DE MATERIALES

**P R E S E N T A**

ING. ALMA LEOCADIA VALENZUELA GARCÍA

TUTOR: DR. JESÚS LEONARDO HEIRAS AGUIRRE.



Ensenada, Baja California, México 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Resumen** de la tesis de Alma Leocadia Valenzuela García, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **MAESTRA EN CIENCIAS** en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Ensenada, Baja California, México. Septiembre del 2009.

### **Síntesis de Cerámicas Piezoeléctricas libres de plomo de la familia (NaK)(NbTa)O<sub>3</sub>.**

Las cerámicas piezoeléctricas con contenido de plomo representadas por Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> (PZT) son ampliamente utilizadas en actuadores, sensores, así como en dispositivos microelectrónicos, debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas. Debido a que el uso de plomo en dichas cerámicas ha causado serios problemas ambientales por la alta toxicidad del óxido de plomo, es necesario el desarrollo de materiales alternativos con propiedades piezoeléctricas similares sin contenido de plomo. K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> (KNN) es el candidato más prometedor debido a que presenta propiedades comparables a las del PZT. Por lo dicho anteriormente el objetivo de este trabajo de investigación es el de sintetizar la cerámica KNN dopándola con Ta<sup>+5</sup> en el sitio B de la estructura cristalográfica, para posteriormente estudiar sus propiedades.

La cerámica K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Nb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub> para x=0, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 fue preparada por el método tradicional de reacción en estado sólido a partir de carbonatos y óxidos metálicos de grado analítico. Los efectos del Ta<sup>+5</sup> en la microestructura, transición de fase y propiedades piezoeléctricas fueron estudiados en nuestra investigación. La sustitución parcial del Ta<sup>+5</sup> por el ion Nb<sup>+5</sup> en el sitio B corre las transiciones de la fase ortorrómbica-tetragonal ( $T_{O-T}$ ) y de tetragonal-cúbica ( $T_C$ ) hacia temperaturas más bajas. La polarización remanente ( $P_r$ ) y el campo coercitivo ( $E_C$ ) disminuyen conforme se aumenta la concentración relativa de Ta en el sistema: esto sugiere que las muestras pasan de un cerámico ferroeléctrico duro a un ferroeléctrico suave. La cerámica presenta un comportamiento difusivo y el grado de difusividad de la transición de fase fue determinado por la ley de Curie-Weiss modificada. El comportamiento piezoeléctrico de las muestras se demuestra mediante la técnica de resonancia por el modo radial. El coeficiente electromecánico radial  $k_p$  y el coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  alcanzan los valores de 0.37 y 90 pC/N y una densidad de 4.6 g/cm<sup>3</sup>.

**Palabras clave:** KNN, PZT, Ferroeléctrico, piezoeléctrico, temperatura de Curie, Ley de Curie-Weiss, polarización remanente y campo coercitivo.

**ABSTRACT** of the thesis presented by **Alma Leocadia Valenzuela García** as a partial requirement to obtain the **MASTER OF SCIENCE** degree in **SCIENCE AND ENGINEERING OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. September 2009.

### **Synthesis of lead-free piezoelectric ceramics of the family (KNa)(NbTa)O<sub>3</sub>.**

Lead-Containing piezoelectric ceramics, represented by PZT, are widely used in actuators, sensors as well as microelectronic devices due to their excellent piezoelectric properties. However, the use of lead has caused serious environmental problems because of the high toxicity of lead oxide. Therefore, it is necessary to develop lead-free ceramics with similar properties by replacing the lead-based ceramics. K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> (KNN) ceramic is considered one of the best candidates because of its similar properties with PZT.

Lead-free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with x=0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 were prepared by the solid state reaction technique using analytical grade metal oxides and carbonate powders. The effects of Ta<sup>+5</sup> on microstructure, phase transition and piezoelectric properties have been investigated in our work. The partial substitution of Ta<sup>+5</sup> for the B site ion Nb<sup>+5</sup> decreases both Curie temperature  $T_C$  and orthorhombic-tetragonal phase transition temperature  $T_{O-T}$ . The remanent polarization ( $P_r$ ) and coercitive field ( $E_C$ ) decreases as the introduction of Ta<sup>+5</sup> increases suggesting an electrical softening of the ceramics. The diffuseness in the phase transition was determined from the modified Curie-Weiss law, the linear relationship for all the samples by linear fitting the experimental data obtained, indicates that the ceramic has transformed from a normal ferroelectric to a relaxor ferroelectric. It is suggested that the substitution of Ta<sup>+5</sup> for Nb<sup>+5</sup> has caused important changes in the phase transition. The resonance technique indicates that the samples have become piezoelectric ceramics. The ceramic with x=0.2 presents the best performance, having  $d_{33}=95$  pC/N,  $k_p=0.37$  and a density of  $\rho=4.6$  g/cm<sup>3</sup>.

**Keywords:** PZT, KNN, Ferroelectrics, piezoelectric, Curie temperature, Curie-Weiss law, relaxor, remanent polarization ( $P_r$ ) and coercitive field ( $E_C$ ).

*Dedico esta tesis y mi vida entera a Don Gabriel Valenzuela Ramirez'.  
Gracias viejo por haber sido el mejor padre del mundo.*

Tu hija que te ama y te recuerda con mucho amor.  
Ing. Alma L. Valenzuela García.

Antes que nada quiero agradecer a Dios con todo mi corazón por darme vida y salud y sobretodo la oportunidad de hacer lo que me apasiona. De igual manera a mi familia, mis hermanos y sobrinos que han sido el pilar de mi vida, a mi querido viejo que aunque hace algunos años se fue, está presente en cada momento de mi vida.

Quiero externar mis más sinceros agradecimientos a mi tutor, al Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre, quien ha sido más que un tutor para mí, ha sido mi guía, amigo, maestro y consejero. GRACIAS Doc. De igual manera a mi comité tutorial: Dr. Jesús M. Siqueiros y Dra. Ma. De la Paz Cruz, gracias por su ayuda y tiempo.

Quiero también agradecer con todo mi corazón a quien me enseñó a ser mejor en mi trabajo, a quien estuvo siempre ahí para ayudarme, creo que jamás lo hubiera logrado sin su ayuda, muchas gracias a mi querido amigo al Dr. Jorge Portelles.

Gracias también a todos mis amigos y compañeros por hacer de mi estancia en el CNYN un tiempo inolvidable y feliz: Iliana, Felipe, Arturo, Tizoc, Sukey, Sandrita, Isabel, Miguel, Ernesto, Ricardo, Jassiel, Pricy, Aldo, Yocu, David, Karlita, Anita, Fabio, etc.

Gracias a mis queridos maestros que me impartieron cursos, a los Doctores: Gerardo Soto, Guadalupe Moreno, Miguel Avalos, Armando Reyes, Manuel Herrera, Jesús Siqueiros, Amelia Olivas y Trino Zepeda, mil gracias por todas sus enseñanzas.

Sin olvidar a las personas que durante mi estancia en La Habana pusieron mucho de su parte para ayudarme a concluir satisfactoriamente este proyecto, gracias a Regina de La Haye, Abel Fundora, René, Moisés, María Dolores, Dr. Juan Fuentes, Reynaldo Font, Ernesto Carrillo, Doris Rivero, Jacqueline y Alexander.

A todo el personal técnico: Eloísa Aparicio, Ing. Israel Gradilla, Erick Flores, Pedro Casillas, Jorge Palomares, Juan Peralta, Margot Sainz, Alejandro Tiznado. Al personal Administrativo: Carmen, Lety, Efraín, Ramón y Octavio. Gracias a Citlali, Anita, Icela, Olivia Paredes y Delia. A las lindas chicas de Intendencia: Alba, Lulú, Rosy y Mine. Y por supuesto a mí querido Jaime. Mil gracias por toda su ayuda.

Quiero agradecer el soporte económico por parte de CONACyT por la beca otorgada para la realización de la maestría, así como a beca mixta CONACyT para la estancia de investigación en la Universidad de La Habana, Cuba. Así mismo a los proyectos: CoNaCyT: 82503, PAPIIT-DGAPA-UNAM: IN1102908 y IN114207, a las instituciones: CNyN-UNAM, a la Facultad de Física de la Universidad de La Habana, ICIMAF, IMRE.

A mi querida hermana María de Jesús Valenzuela García quien es para mí el mejor regalo que pudo haberme dado la vida, mi mejor amiga. Gracias! TE AMO. Así mismo a sus hijos y esposo que me apoyaron siempre.

Y por último, pero no menos importante quiero agradecer con toda mi alma a la persona que vino a cambiar mi vida en todos los aspectos, a mi querido Rafael Vilchis. Gracias AMOR por ser mi amigo y estar siempre para mí.

A todos y cada uno de ustedes tienen mi gratitud y mi cariño. MIL GRACIAS!

Alma Valenzuela.

# Índice

---

RESUMEN.....	ii
ABSTRACT.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
INDICE PRINCIPAL.....	vii
INDICE DE FIGURAS.....	ix
INDICE DE TABLAS.....	xiv
<b>I. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Antecedentes.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>II. ANTECEDENTES Y TEORIA.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos.....</b>	<b>7</b>
2.1.1 Descripción de la estructura perovskita.....	8
2.1.2 Algunas propiedades de cerámicas piezoeléctricas con estructura tipo perovskita.....	9
<b>2.2 FERROELECTRICIDAD.....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Capacitores y dieléctricos.....	10
2.2.2 Materiales ferroeléctricos.....	12
2.2.3 Ferroelectricidad en el niobato de potasio ( $KNbO_3$ ) y $K_1$ - $_xNa_xNbO_3$ ( $KNN$ ).....	13
<b>2.3 PIEZOELECTRICIDAD.....</b>	<b>15</b>
2.3.1 Concepto de la piezoelectricidad.....	16
2.3.2 Polarización en las cerámicas piezoeléctricas.....	23
<b>III. METODOS CERAMICOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Obtención de las cerámicas.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Técnicas experimentales.....</b>	<b>26</b>
3.2.1 Difracción de rayos x ( $DRX$ ).....	26
3.2.2 Microscopia electrónica de barrido ( $SEM$ ).....	28
3.2.3 Espectroscopia de energía retrodispersada ( $EDS$ ).....	30

3.3	Técnica de resonancia electromecánica para materiales piezoeléctricos.....	31
3.3.1	Mediciones de la piezoelectricidad y constantes piezoeléctricas.....	31
3.3.2	Principio del funcionamiento del sistema resonante.....	32
3.4	Histéresis ferroeléctrica y medición de permitividad.....	34
3.4.1	Circuito Sawyer-Tower.....	34
IV.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	36
4.1	Síntesis y análisis estructural.....	37
4.2	Difracción de rayos x.....	39
4.3	Análisis de superficie.....	43
4.3.1	Espectroscopia de energía retrodispersada.....	43
4.3.2	Microscopia electrónica de Barrido.....	49
4.4	Densidades.....	62
4.5	Propiedades eléctricas.....	64
4.5.1	Lazos de histéresis de polarización en función del campo eléctrico.....	64
4.6	Permitividad relativa y pérdidas.....	71
4.6.1	Permitividad relativa y pérdidas como función de la temperatura.....	71
4.6.2	Grado de difusividad en la transición de fase.....	77
4.7	Resonancia.....	84
4.7.1	Gráficas de la medida de resonancia.....	84
4.8	Resumen de los resultados.....	88
V.	CONCLUSIONES.....	90
	REFERENCIAS.....	92

## *Índice*

<i>Fig.</i>	<i>Descripción.</i>	<i>Página</i>
1	<i>Lazo de histéresis de polarización (P) en función del campo eléctrico (E)</i>	1
2	<i>Estructura perovskita (a) cúbica en la fase paraeléctrica, (b) tetragonal en la fase ferroeléctrica.</i>	3
3	<i>(a) celda unitaria cúbica tipo perovskita <math>ABO_3</math>, (b) arreglo tridimensional del octaedro tipo <math>BO_6</math>.</i>	8
4	<i>Capacitor de placas paralelas.</i>	11
5	<i>Estructura tipo perovskita (<math>ABO_3</math>) para el titanato de plomo (<math>PbTiO_3</math>) el cual presenta una estructura cúbica en la fase paraeléctrica y una estructura tetragonal en la fase ferroeléctrica.</i>	12
6	<i>Factor electromecánico <math>k_p</math> y la constante dieléctrica en dependencia de la composición <math>x</math>, en la cerámica <math>K_{1-x}Na_xNbO_3</math>.</i>	14
7	<i>(a) Dipolos eléctricos en un material piezoeléctrico, (b) Efecto piezoeléctrico directo, (c) efecto Familia de curvas de voltaje de la deformación contra tensión aplicada piezoeléctrico inverso.</i>	16
8	<i>Esquema de un bloque de PZT polarizado en la dirección 3.</i>	18
9	<i>Familia de curvas de voltaje de la deformación contra tensión aplicada.</i>	19
10	<i>Curva característica de histéresis ferroeléctrica.</i>	21
11	<i>Dibujo esquemático del proceso de polarización para cerámicas piezoeléctricas.</i>	23
12	<i>Lazos de histéresis P-E en las cerámicas ferroeléctricas <math>(Ba_{1-x}La_{2x/3})(Ti_{1-y}Zr_y)O_3</math> a diferentes temperaturas.</i>	24
13	<i>Esquema de la ley de Bragg.</i>	25
14	<i>Micrografía de <math>BiNaNbO_3</math> obtenida mediante SEM.</i>	29
15	<i>Espectro EDS del <math>BiNaNbO_3</math>.</i>	31
16	<i>Diagrama de bloques del sistema para medición de resonancia electromecánica.</i>	32
17	<i>Medición de resonancia en una cerámica piezoeléctrica con el prototipo.</i>	33

## *Índice*

18	<i>Circuito esquemático (Sawyer-Tower) para la observación de lazos de histéresis.</i>	34
19	<i>Rampa de sinterización para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math>, para <math>x=0, 0.1, 0.2, 0.3</math> y <math>0.4</math>.</i>	38
20	<i>Patrón de difracción de rayos X para <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> obtenidos por Dunmin et al [2].</i>	39
21	<i>Patrón de difracción de rayos X para <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> obtenidos por Y.G. Lv et al [18].</i>	40
22	<i>Patrón de difracción de rayos X para <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> obtenidos experimentalmente.</i>	41
23	<i>Patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> donde <math>x= 0.1, 0.2, 0.3</math> y <math>0.4</math>. Sinterizadas a una <math>T_s=1140^\circ\text{C}</math>.</i>	42
24	<i>Espectro EDS para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3</math> (KNN).</i>	43
25	<i>Espectro EDS para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3</math>.</i>	44
26	<i>Espectro EDS para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3</math>.</i>	45
27	<i>Espectro EDS para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3</math>.</i>	46
28	<i>Espectro EDS para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3</math>.</i>	47
29	<i>Gráficas de (a) % atómico y (b) % peso en función de <math>x</math> para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math>.</i>	48
30	<i>Micrografías de los polvos de <math>K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3</math> calcinadas a una temperatura de <math>880^\circ\text{C}</math>.</i>	49
31	<i>Micrografías de los polvos de <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3</math> calcinadas a una temperatura de <math>880^\circ\text{C}</math>.</i>	50
32	<i>Micrografías de los polvos de <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3</math> calcinadas a una temperatura de <math>880^\circ\text{C}</math>.</i>	50
33	<i>Micrografías de los polvos de <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3</math> calcinadas a una temperatura de <math>880^\circ\text{C}</math>.</i>	51

## *Índice*

34	<i>Micrografías de los polvos de <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3</math> calcinadas a una temperatura de 880°C.</i>	51
35	<i>Micrografía de la muestra <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3</math> en polvos calcinados a una temperatura de 880°C analizada con el programa Scion Image para determinar el tamaño de grano promedio.</i>	52
36	<i>Histogramas del tamaño de grano promedio para los polvos calcinados del sistema Ta-KNN-x a una temperatura de 880°C. (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.2, (d) x=0.3 y (e) x=0.4.</i>	53
37	<i>Tamaño de grano en función de x para polvos calcinados del sistema Ta-KNN-x.</i>	55
38	<i>Micrografía obtenida mediante SEM de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3</math>, <math>T_s=1140</math> °C.</i>	56
39	<i>Micrografía obtenida mediante SEM de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3</math>, <math>T_s=1140</math> °C.</i>	57
40	<i>Micrografía obtenida mediante SEM de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3</math>, <math>T_s=1140</math> °C.</i>	57
41	<i>Micrografía obtenida mediante SEM de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3</math>, <math>T_s=1140</math> °C.</i>	58
42	<i>Histograma del tamaño de grano promedio para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para (a) x=0.1, (b) x=0.2, (c) x=0.3 y (d) x=0.4.</i>	60
43	<i>Gráfica del tamaño de grano promedio de las muestras antes y después del proceso de sinterización.</i>	61
44	<i>Gráficas de densidad en función de la temperatura de sinterización para los diferentes valores de x de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math>.</i>	63
45	<i>Curvas de histéresis de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores de campo máximo aplicado para el compuesto <math>K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3</math>. a <math>T_s=1100</math> °C.</i>	64
46	<i>Curvas de histéresis de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores de campo máximo aplicado para el compuesto <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math>; x=0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. <math>T_s=1140</math> °C.</i>	65
47	<i>Curvas de histéresis ferroeléctrica de polarización P en función del campo eléctrico E a un mismo valor de campo máximo aplicado para el compuesto <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para x=0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 respectivamente para <math>T_s=1140</math> °C.</i>	66

## *Índice*

48	<i>Polarización remanente en función de <math>x</math> para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.1, 0.2, 0.3</math> y <math>0.4</math> respectivamente para <math>T_s=1140</math> °C.</i>	67
49	<i>Campo coercitivo de <math>x</math> para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.1, 0.2, 0.3</math> y <math>0.4</math> respectivamente para <math>T_s=1140</math> °C.</i>	67
50	<i>Curvas de histéresis de polarización <math>P</math> en función del campo eléctrico <math>E</math> a diferentes valores de campo máximo aplicado para el compuesto <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math>; <math>x=0.1, 0.2, 0.3</math> y <math>0.4</math>. <math>T_s=1150</math> °C.</i>	68
51	<i>Curvas de histéresis ferroeléctrica de polarización <math>P</math> en función del campo eléctrico <math>E</math> a un mismo valor de campo máximo aplicado para el compuesto <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.1, 0.2, 0.3</math> y <math>0.4</math> respectivamente para <math>T_s=1150</math> °C.</i>	69
52	<i>Polarización remanente en función de <math>x</math> para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.1, 0.2, 0.3</math> y <math>0.4</math> respectivamente para <math>T_s=1150</math> °C.</i>	70
53	<i>Campo coercitivo de <math>x</math> para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.1, 0.2, 0.3</math> y <math>0.4</math> respectivamente para <math>T_s=1150</math> °C.</i>	70
54	<i>Permitividad relativa como función de la temperatura de <math>K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3</math>.</i>	72
55	<i>Permitividad relativa en función de la temperatura de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.1</math>.</i>	73
56	<i>Permitividad relativa en función de la temperatura de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.2</math>.</i>	74
57	<i>Permitividad relativa en función de la temperatura de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.3</math>.</i>	75
58	<i>Permitividad relativa en función de la temperatura de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.4</math>.</i>	76
59	<i>Gráfica de <math>\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)</math> en función de <math>\ln(T-T_m)</math> a 100 kHz para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> donde <math>x=0</math>.</i>	77
60	<i>Gráfica de <math>\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)</math> en función de <math>\ln(T-T_m)</math> a 100 kHz para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> donde <math>x=0.1</math>.</i>	78
61	<i>Gráfica de <math>\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)</math> en función de <math>\ln(T-T_m)</math> a 100 kHz para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> donde <math>x=0.2</math>.</i>	78
62	<i>Gráfica de <math>\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)</math> en función de <math>\ln(T-T_m)</math> a 100 kHz para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> donde <math>x=0.3</math>.</i>	79

## *Índice*

63	<i>Gráfica de <math>\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)</math> en función de <math>\ln(T-T_m)</math> a 100 kHz para la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> donde <math>x=0.4</math>.</i>	79
64	<i>Curvas de permitividad en función de la temperatura de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3</math>.</i>	80
65	<i>Permitividad en función de la temperatura donde <math>\epsilon</math> es máxima de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3</math>.</i>	80
66	<i>Curvas de permitividad en función de la temperatura de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3</math>.</i>	81
67	<i>Permitividad en función de la temperatura donde <math>\epsilon</math> es máxima de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3</math>.</i>	81
68	<i>Curvas de permitividad en función de la temperatura de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3</math>.</i>	82
69	<i>Permitividad en función de la temperatura donde <math>\epsilon</math> es máxima de la cerámica <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3</math>.</i>	82
70	<i>Gráfica de la medida de resonancia a la muestra <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.2</math>, a una temperatura <math>T_s=1140</math> °C.</i>	85
71	<i>Gráfica de la medida de resonancia a la muestra <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.2</math>, a una temperatura <math>T_s=1150</math> °C.</i>	86
72	<i>Gráficas de comparación entre dos medidas de resonancia para las muestras <math>K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3</math> para <math>x=0.2</math>, a una temperatura <math>T_s=1140</math> y <math>1150</math> °C respectivamente.</i>	87

# *Índice*

---

<b>I</b>	Comparación de las propiedades de niobatos alcalinos obtenidos por diferentes métodos.....	5
<b>II</b>	Algunos compuestos ferroeléctricos tipo perovskita.....	10
<b>III</b>	Densidades de la cerámica $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ para $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ y $0.4$ a diferentes temperaturas de sinterización.....	62

## I. INTRODUCCIÓN

### *1.1 Antecedentes*

Un cristal piezoeléctrico presenta un momento dipolar eléctrico, incluso en ausencia de campo eléctrico externo aplicado, debido a que el centro de las cargas positivas no coincide con el centro de las cargas negativas. Sólo 20 grupos puntuales de las 21 clases cristalinas que no tienen centro de simetría, presentan propiedades piezoeléctricas. Este efecto fue descubierto por Pierre y Jacques Curie en 1880. [1]

Estos materiales se caracterizan por poseer una fase en la que tienen una polarización espontánea con dos estados de equilibrio, pudiendo pasar de uno a otro bajo la acción de un campo eléctrico suficientemente alto. Ello da lugar a “ciclos de histéresis” de polarización contra campo eléctrico (ver figura 1).

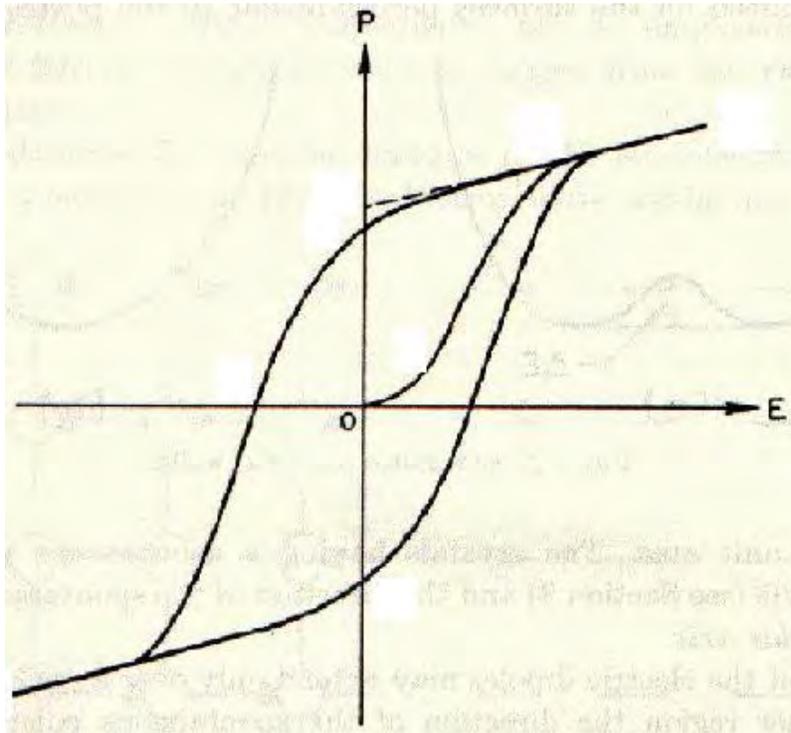


Fig. 1 Lazo de histéresis de Polarización (**P**) en función del campo eléctrico (**E**).

## *Introducción*

---

Durante la segunda guerra mundial (1945) fue descubierto el titanato de bario en la Unión Soviética y en Estados Unidos. Paralelamente, fueron obtenidos los sistemas circonato de plomo ( $PbZrO_3$ ) y titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ), cuyas soluciones sólidas fueron ampliamente desarrolladas en la década de los cincuenta. En la actualidad son los materiales más utilizados y son conocidos con el nombre de PZT (circonato titanato de plomo). Estos materiales presentan también una transición de fase ferroeléctrica a otra de simetría, a una cierta temperatura llamada Temperatura de Curie ( $T_C$ ) en la que la polarización espontánea desaparece. Esto se denomina fase paraeléctrica. En la transición que ocurre a la temperatura de Curie, la permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ) tiene una singularidad, alcanzando valores muy altos.

Las cerámicas piezoeléctricas son materiales policristalinos e isotrópicos que presentan propiedades piezoeléctricas después de ser sometidas a un proceso de polarización bajo un campo eléctrico intenso a temperaturas superiores a la temperatura crítica [12].

Para explicar este fenómeno debemos volcar nuestra atención en la estructura cristalina de estos materiales. La mayoría de los materiales ferroeléctricos presentan una estructura tipo perovskita, cuya celda unitaria consta de tres elementos y es característica de compuestos de la forma  $ABO_3$ , donde A y B son cationes cuya suma de estados de oxidación es +6 y oxígeno con número de oxidación total -6 en la suma del sistema. Esto quiere decir que es eléctricamente neutro.

A es un catión similar al oxígeno en tamaño y ambos forman un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (A en los vértices O en las caras).

B es un catión pequeño que ocupa la posición octaédrica limitada por los oxígenos.

Esta estructura está generalmente distorsionada, presentando a B desplazado fuera del centro exacto del cubo. Se dice que esta celda, así distorsionada, no tiene centro de inversión. En este caso, el centro de cargas negativas no coincide con el centro de cargas positivas y la celda unidad presenta un momento dipolar permanente. (Ver figura 2).

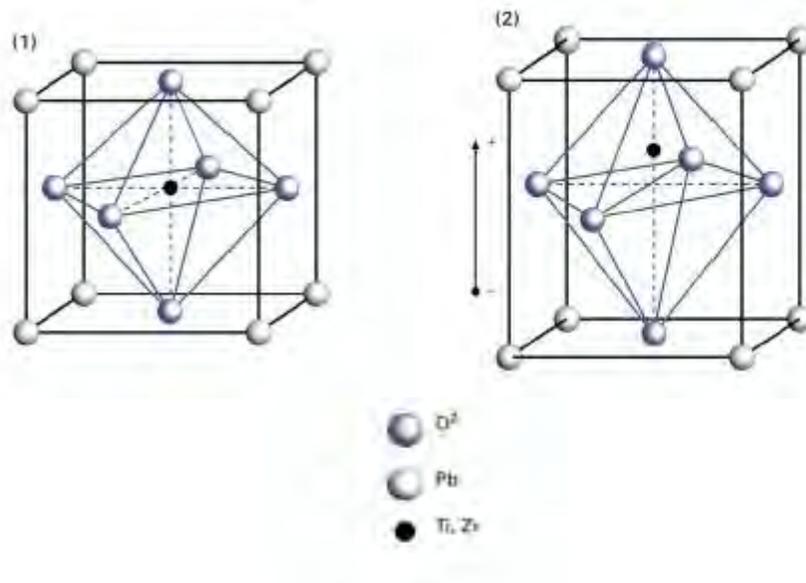


Fig. 2 Estructura perovskita (1) Cúbica en la fase paraeléctrica, (2) Tetragonal en la fase ferroeléctrica.

El efecto piezoeléctrico, a pesar de haber sido descubierto en 1880, se mantuvo como una rareza de laboratorio por más de dos décadas. Hoy en día estos materiales tienen muchas y variadas aplicaciones en la industria automotriz, electrónica, medicina, etc.

Las cerámicas piezoeléctricas basadas en óxido de plomo representadas por  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) son los materiales más utilizados para actuadores piezoeléctricos, sensores y transductores debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas. Sin embargo, la presencia del plomo es un problema por muchas razones. Primero porque es altamente tóxico y el PZT contiene alrededor del 60 % en peso de éste metal. En segundo lugar, porque se volatiliza durante el procesamiento. Además, permanece por largo tiempo en el medio ambiente y, por último, se acumula en el organismo, causando daños irreversibles al cerebro y al sistema nervioso. Por esta razón se buscan alternativas a este material, que presenten las características comparables a las del PZT, pero que no contengan plomo [2-11].

Esta es una razón de peso para el desarrollo de nuevos materiales piezoeléctricos que sean libres de plomo y biocompatibles con el medio ambiente, a su vez que posean excelentes propiedades piezoeléctricas comparables con el PZT, para ser usados como una alternativa, para la fabricación de sensores y actuadores implantados directamente en seres vivos, incluyendo el cuerpo humano [16].

Por lo dicho anteriormente se ha incrementado la tendencia a buscar materiales alternativos. La baja densidad de materiales piezoeléctricos no basados en plomo puede también ser una ventaja en transductores para el campo de la medicina.

### **Antecedentes de cerámicas piezoeléctricas libres de plomo**

La ferroelectricidad en el niobato de potasio  $\text{KNbO}_3$  fue descubierta por Matthias [18], como material alternativo libre de plomo, de la familia de las perovskitas con fórmula general  $\text{ANbO}_3$  (A= metal alcalino). En las décadas de los 50's y 60's fue propuesto por diversos investigadores como una alternativa de materiales piezoeléctricos.  $\text{KNbO}_3$  (KN) tiene una simetría ortorrómbica a temperatura ambiente y sus monocristales son conocidos por tener una alta actividad piezoeléctrica, alta temperatura de Curie ( $T_C \approx 435 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y buenas propiedades piezoeléctricas. Esto da paso a la cerámica libre de plomo de la familia de los niobatos de sodio potasio (KNN) [16-32].

$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (abreviado KNN) es considerado uno de los candidatos más prometedores para piezocerámicas libres de plomo. Es una solución sólida del ferroeléctrico  $\text{KNbO}_3$  y el antiferroeléctrico  $\text{NaNbO}_3$ , presenta muy alta temperatura de Curie ( $\sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$ ), buenas propiedades ferroeléctricas ( $P_r=33\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), buenas propiedades piezoeléctricas ( $d_{33}= 160 \text{ pC}/\text{N}$ ,  $k_p= 0.45$ ) y alta densidad ( $\rho=4.25\text{g}/\text{cm}^3$ ) [2].

Uno de los principales obstáculos para el desarrollo de los niobatos de sodio potasio como una piezocerámica comercial es la dificultad en el proceso y densificación. Por la alta volatilidad de los elementos alcalinos, es difícil de obtener una cerámica KNN densa y bien sinterizada usando procesos ordinarios de sinterización [2,18]. Numerosas investigaciones se están llevando a cabo para resolver este problema, incluyendo la formación de soluciones solidas de KNN con otros ferroeléctricos y/o antiferroeléctricos

del tipo  $ABO_3$ , como es el caso de  $LiNbO_3$  [4],  $BaTiO_3$  [5],  $SrTiO_3$  [6],  $Li(Nb,Ta,Sb)O_3$  [7] y  $LiSbO_3$  [8] mediante la aplicación de técnicas especiales de fabricación; por ejemplo, presión en caliente [9], sinterización por plasma [10], molienda con alta energía [11] y crecimiento de grano [12], ver tabla I.

Métodos de Proceso	Densidad ( $g/cm^3$ )	%D.Teórica	$d_{33}$ (pC/N)	$k_p$
Sinterizado en aire (Jaeger-Egerton) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	4.25	94.24	80	0.36
Sinterizado en aire (Kosec) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	4.2	93.13	-	0.23
Sinterizado en aire (Biol) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	4.3	95.3	110	0.39
Presión en caliente (Jaeger-Egerton) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	4.46	98.89	160	0.45
Presión en caliente (Schultze) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	4.28	94.9	115	0.37
Crecimiento de grano (Saito) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	-	-	416	-

Tabla I. Comparación de las propiedades de niobatos alcalinos obtenidos por diferentes métodos [18].

### 1.2 Objetivos

Este trabajo de investigación tiene como objetivo central la síntesis y caracterización de la cerámica piezoeléctrica libre de plomo niobato de sodio potasio (KNN) con la sustitución parcial de  $Ta^{+5}$  por  $Nb^{+5}$  en el sitio B de la estructura, por el método tradicional de reacción en estado sólido a partir de óxidos y carbonatos de alta pureza.

Objetivo general de la tesis:

- Obtención de los parámetros óptimos (temperatura, tiempo y presión) para la síntesis y caracterización de cerámicas piezoeléctricas libres de plomo basadas en la familia KNN dopadas con  $Ta^{+5}$  (conocido como Ta-KNN-x) para diferentes concentraciones.
- Caracterizar estructuralmente las muestras por difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de energía dispersada (EDS) y microscopio electrónico de barrido (SEM) del sistema Ta-KNN-x, haciendo un análisis para cada una de ellas.
- Caracterizar las propiedades ferro-y piezoeléctricas del sistema Ta-KNN-x mediante las mediciones de permitividad, resonancia y polarización.

## *Introducción*

---

Las muestras fueron sintetizadas mediante el método tradicional de reacción en estado sólido a partir de óxidos y carbonatos de alta pureza. Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (DRX) para determinar la estructura cristalina del  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  y las fases presentes a temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ C$ ) empleando un difractómetro Philips modelo X'pert usando radiación  $CuK\alpha$  de longitud de onda  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ , se analizaron en el intervalo de 10 a 70 grados en  $2\theta$ , con una velocidad de 0.02  $2\theta/s$ . Para obtener la información morfológica y composición química de las muestras se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) modelo JEOL JSM-5300, con un voltaje de excitación de 15 kV.

Las constantes electromecánicas se determinaron mediante la medición de la impedancia de transductores variando la frecuencia. A partir de este se determinan las frecuencias de resonancia ( $f_r$ ) y antiresonancia ( $f_a$ ) así como la frecuencia de resonancia del primer armónico ( $f_{r1}$ ), que son las utilizadas para evaluar el efecto piezoeléctrico. Para determinar la existencia de ferroelectricidad, se midió el lazo de histéresis de las muestras y con el fin de observar el efecto de la introducción del dopante  $Ta^{+5}$  en el sistema KNN, se realizaron medidas de permitividad y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura, a diferentes frecuencias.

Esta tesis está constituida de la siguiente manera: En el capítulo I se da la introducción al tema que se investiga en este proyecto. En el capítulo II se muestran algunos conceptos básicos para la mejor comprensión de este trabajo, como lo son los materiales con estructura tipo perovskita, materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos. En el capítulo III se explican las técnicas experimentales utilizadas DRX, SEM, EDS, lazos de histéresis y resonancia en modo radial. Los resultados y discusión están explicados en el capítulo IV y finalmente las conclusiones se presentan en el capítulo V.

## **II. ANTECEDENTES Y TEORIA**

### ***2.1 Materiales Ferroeléctricos y Piezoeléctricos***

En la actualidad, los materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos, constituyen la fuente de estudio de muchos científicos alrededor del mundo, debido a sus grandes aplicaciones en la industria de la electrónica, medicina, industria automotriz, etc. Una de las principales características de este tipo de materiales es la presencia de una transición de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica marcada por una transición de fase cristalina [14].

La piezoelectricidad es la capacidad de ciertos materiales cristalinos para generar una carga eléctrica proporcional a una presión mecánica aplicada. El fenómeno de la ferroelectricidad está asociado a estructuras cristalinas que son no centrosimétricas.

### 2.1.1 Descripción de la estructura Perovskita.

La mayoría de las cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , PZT,  $\text{KNbO}_3$ ) tienen estructura tipo perovskita. Responden a esta fórmula química  $\text{ABO}_3$ , donde A representa el catión de mayor radio iónico, puede ser un metal monovalente, divalente o trivalente y B el catión de menor radio, el cual puede ser un elemento pentavalente, tetravalente o trivalente y O el oxígeno. La figura 3a nos muestra una celda unitaria de la estructura tipo perovskita cúbica.

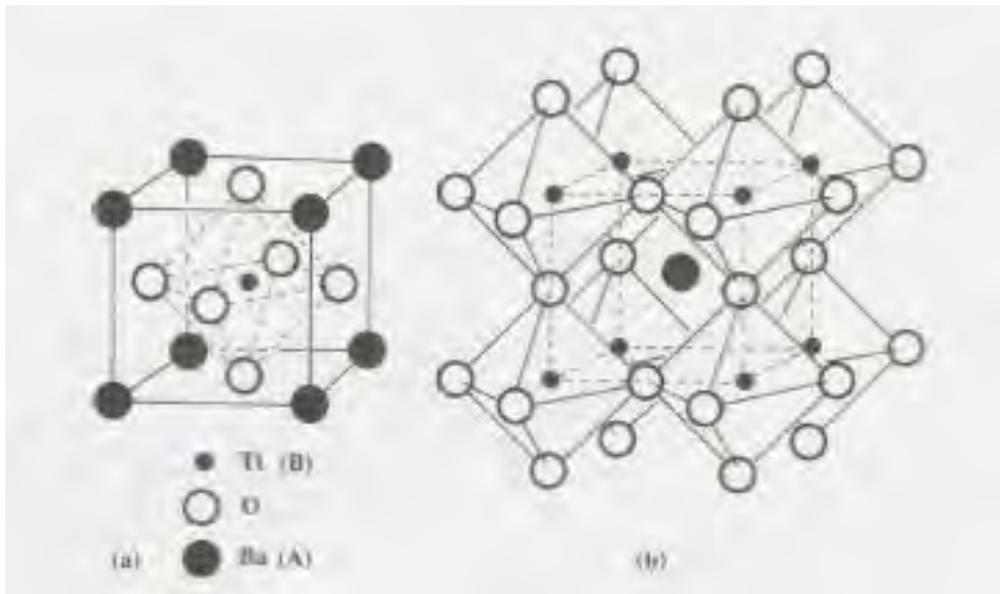


Figura 3. (a) Celda unitaria cúbica tipo Perovskita  $\text{ABO}_3$  (b) Arreglo tridimensional del octaedro tipo  $\text{BO}_6$  [15]

La mayoría de los ferroeléctricos con estructura perovskita son también compuestos con fórmula del tipo  $\text{A}^{2+} \text{B}^{4+} \text{O}_3^{2-}$  o  $\text{A}^{1+} \text{B}^{5+} \text{O}_3^{2-}$ . En la familia de las perovskitas existen muchos compuestos con la fórmula  $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+} \text{O}_3^{2-}$ , pero se ha descubierto que varios de ellos no son ferroeléctricos. En algunos compuestos tipo perovskita podemos ver que el radio iónico de los dos iones A y B puede variar en un rango muy amplio.

Una estructura perovskita es esencialmente un arreglo tridimensional de un octaedro tipo  $\text{AB}_6$ , como se muestra en la figura 3b. Puede ser también considerado como un arreglo cúbico compacto de O con iones A, con los iones B llenando las posiciones intersticiales del octaedro.

La ubicación de empaquetamiento de esta estructura puede ser caracterizada por un factor de tolerancia  $t$ , que es definido por la siguiente ecuación.

$$t = (R_A + R_O) / (2)^{1/2} (R_B + R_O) \quad (1)$$

Donde  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_O$  son los radios iónicos de A, B y O respectivamente. Cuando  $t = 1$ , se dice que el empaquetamiento es ideal. Cuando  $t$  es mayor que 1, existe un espacio muy grande disponible para el ion B y en este caso, el ion puede “moverse” dentro del octaedro. En general, para formar una estructura perovskita estable se requiere que  $0.9 < t < 1$ .

### ***2.1.2 Algunas propiedades de cerámicas piezoeléctricas con estructura tipo perovskita.***

*Propiedades físicas de BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PZT, niobatos y variantes de estos compuestos.*

Los ferroeléctricos titanato de bario, titanato de plomo, titanato zirconato de plomo, niobato de potasio, niobato de sodio potasio y niobato tantalato de potasio tienen una estructura tipo perovskita (mostrada en la figura 3). En esta figura los sitios A son ocupados por los iones Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> o Na<sup>+</sup> y los sitios B son ocupados por los iones Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup> o Ta<sup>5+</sup>. Algunos ejemplos de ferroeléctricos tipo perovskita son listados en la tabla II. Aunque estos compuestos tienen la misma estructura, sus características físicas son diferentes.

TABLA II Algunos compuestos ferroeléctricos tipo perovskita.

Compuesto	Simetría a Temp. ambiente	Parámetros de red a 20 °C			Temperatura de Transición (°C)
		a=b (Å)	c	$\alpha$	
BaTiO <sub>3</sub>	Tetragonal	3.992	1.01		120
SrTiO <sub>3</sub>	Cúbica	3.905			-220
CaTiO <sub>3</sub>	Ortorrónica	3.827	0.999	90° 40'	1260
PbTiO <sub>3</sub>	Tetragonal	3.905	1.063		490
CdTiO <sub>3</sub>	Ortorrónica	3.791	1.004	91° 10'	
PbZrO <sub>3</sub>	Ortorrónica	4.159	0.983	90°	232
PbHfO <sub>3</sub>	Ortorrónica	4.136	0.991	90°	215
KNbO <sub>3</sub>	Ortorrónica	4.038	0.983	90° 15'	435
NaNbO <sub>3</sub>	Ortorrónica	3.914	0.991	90° 41'	640
AgNbO <sub>3</sub>	Ortorrónica	3.944	0.993	90° 34'	550
KTaO <sub>3</sub>	Cúbica	3.989			-260
NaTaO <sub>3</sub>	Ortorrónica	3.89	0.998	90° 29'	470
AgTaO <sub>3</sub>	Ortorrónica	3.931	0.992	90° 21'	485

## 2.2 *Ferroelectricidad*

### 2.2.1 *Capacitores y Dieléctricos.*

La capacitancia es la propiedad que tiene un material de acumular carga eléctrica cuando se aplica un potencial eléctrico; es una relación entre la carga  $q$  y la diferencia de potencial  $V$ :

$$C = \frac{q}{\Delta V} \quad (2)$$

Las unidades de la capacitancia en el sistema mks es el coulomb/volt. Se usa una unidad especial, el *faradio*, para representarla.

$$1 \text{ faradio} = 1 \text{ coulomb/volt}$$

La capacitancia de un condensador depende de la geometría de las placas, y el material entre ellas; en la figura 4 podemos ver un capacitor de placas paralelas.

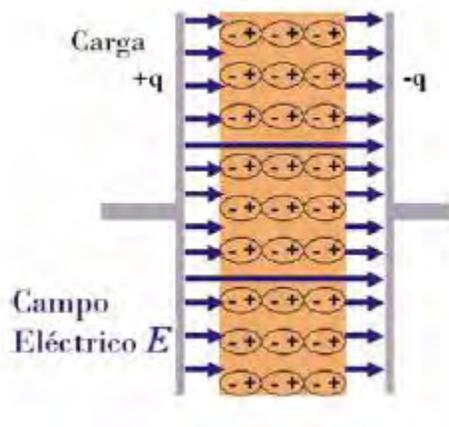


Figura 4 Capacitor de placas paralelas.

Para un capacitor de placas paralelas separadas por el vacío, la capacitancia queda como:

$$C = \frac{q}{V} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (3)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío, A es el área de las placas y d es la distancia de separación entre las placas.

Si un dieléctrico está presente, la carga aumenta para un mismo voltaje, esto quiere decir que la relación  $C= q/V$ , la capacitancia aumenta si un dieléctrico está presente entre las placas. La diferencia entre la capacitancia de un condensador con un dieléctrico y uno sin dieléctrico, es llamada *constante dieléctrica k* del material; el efecto del dieléctrico es aumentar la capacitancia por este factor.

La capacitancia que presenta cualquier capacitor puede describirse como:

$$C=k\epsilon_0 L \quad (4)$$

donde  $L$  depende de la geometría y tiene dimensiones de longitud. Para un capacitor de placas paralelas  $L = A/d$ ; para un capacitor cilíndrico  $L$  está representada por  $2\pi l/\ln(b/a)$ , donde  $a$  y  $b$  son los radios de los cilindros coaxiales.

Si aplicamos la ley de Gauss a un capacitor de placas paralelas con un dieléctrico, la polarización eléctrica resulta de la siguiente manera:

$$P = \frac{Q}{A} \quad (5)$$

La polarización eléctrica  $P$  es el momento dipolar eléctrico inducido por unidad de volumen o por unidad de área en el dieléctrico.

### 2.2.2 Materiales Ferroeléctricos.

La ferroelectricidad fue descubierta en 1921 por Valasek en la sal de Rochelle. En la actualidad los materiales ferroeléctricos más estudiados son los óxidos con estructura tipo perovskita (descrita en 2.1.1). Por debajo de cierta temperatura, estos materiales presentan un cambio de simetría estructural que lleva al material a una fase de menor simetría, acompañada por el desplazamiento del catión pequeño (B) fuera del centro (ver figura 5). La polarización espontánea resulta de la suma de los momentos dipolares eléctricos creados por este cambio de simetría.

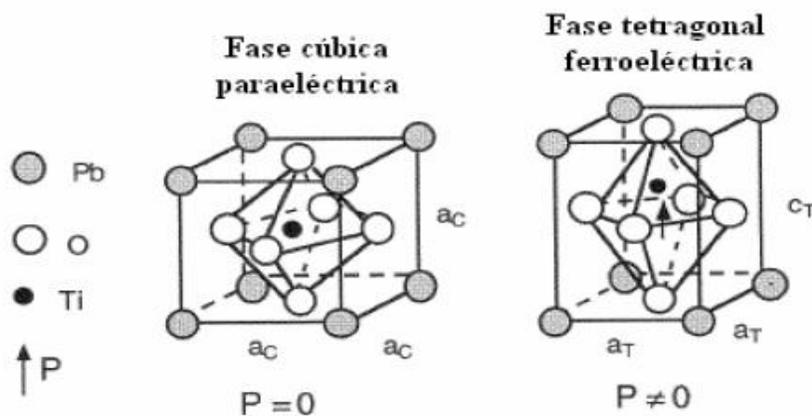


Figura 5. Estructura tipo perovskita (ABO<sub>3</sub>) para el titanato de plomo (PbTiO<sub>3</sub>) el cual presenta una estructura cúbica en la fase paraeléctrica y una estructura tetragonal en la fase ferroeléctrica.

Un material ferroeléctrico es aquél que presenta una transición de una fase estructural a cierta temperatura, llamada de Curie, tiene una polarización espontánea y cuyo sentido puede ser conmutado por la aplicación de un campo eléctrico externo. En general, el alineamiento uniforme de los dipolos eléctricos sólo ocurre en ciertas regiones del cristal, mientras que en otras regiones del mismo cristal puede presentar la polarización espontánea en una dirección diferente. Estas regiones con polarización uniforme se denominan dominios ferroeléctricos y la interfase entre dos dominios se llama pared de dominio.

### **2.2.3.- *Ferroelectricidad en el niobato de potasio (KNbO<sub>3</sub>) y K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (KNN)***

La ferroelectricidad en el niobato de potasio (KNbO<sub>3</sub>), compuesto con estructura tipo perovskita y fórmula química A<sup>+</sup> B<sup>5+</sup> O<sub>3</sub><sup>2-</sup> fue descubierta en 1949. La temperatura de Curie del KNbO<sub>3</sub> es de 435°C y el cristal exhibe la misma transición de fase encontrada en el BaTiO<sub>3</sub>. La simetría de la fase polar abajo de 435°C es tetragonal, se convierte en ortorrómbica a 225°C y finalmente pasa a romboédrico a -10°C.

La cerámica KNbO<sub>3</sub> (KN) exhibe un débil efecto piezoeléctrico y es difícil fabricarla, los iones K<sup>+</sup> en el niobato de potasio pueden ser reemplazados por iones Na<sup>+</sup> a cualquier proporción molar  $x$ , y como en el caso del PZT, se forma un sistema de solución sólida binaria (1-x)KNbO<sub>3</sub> x (NaNbO<sub>3</sub>).

El niobato de sodio (NaNbO<sub>3</sub>) es antiferroeléctrico con estructura perovskita, mientras que la solución sólida K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (abreviado KNN) es ferroeléctrica. La cerámica KNN presenta propiedades piezoeléctricas relativamente pronunciadas, pero tiene una permitividad dieléctrica relativamente baja cuando  $x$  está cerca de 0.50. En la figura 6 se muestra el factor electromecánico  $k_p$  (determina la capacidad o eficiencia de convertir energía ya sea electromecánica o mecánica-eléctrica) y la permitividad dieléctrica (constante dieléctrica relativa de un material comparada con el vacío) del K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> en función de la composición  $x$ . Podemos ver que las aplicaciones piezoeléctricas de las cerámicas de KNN hechas por el proceso de presión en caliente son mejores que aquellas hechas por el proceso de sinterización en una atmósfera de aire controlada. [1]

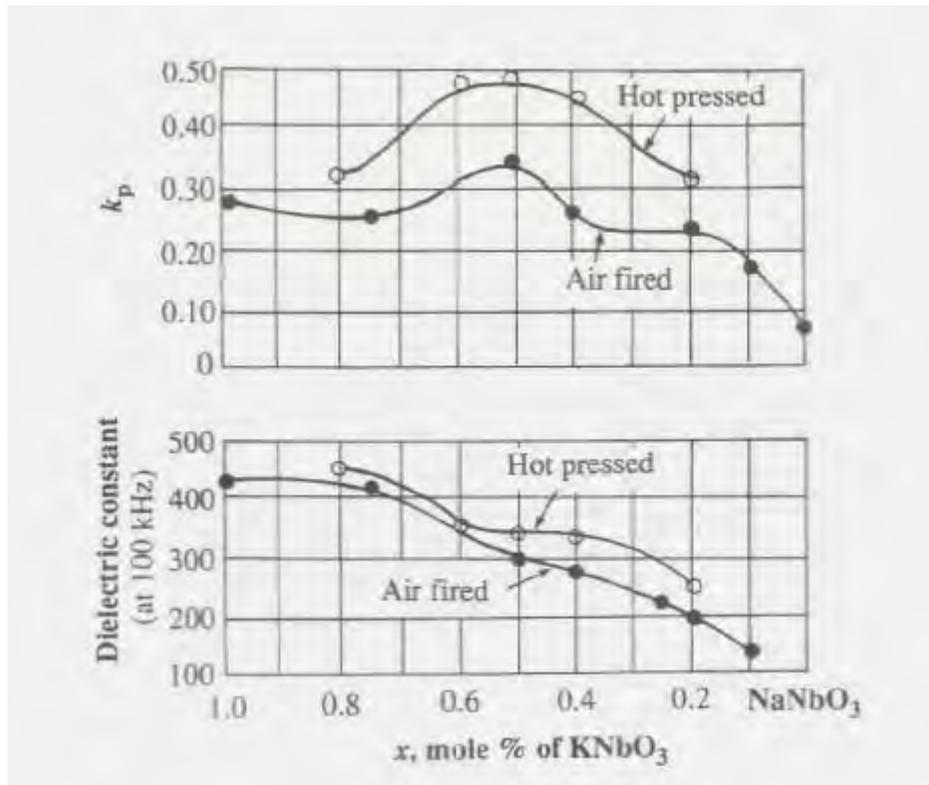


Figura 6. Factor electromecánico  $k_p$  y la constante dieléctrica en dependencia de la composición X, para la cerámica  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  [15].

### **2.3 Piezoelectricidad**

#### ***Antecedentes.***

En 1880 los hermanos Pierre y Jacques Curie descubren el efecto piezoeléctrico, buscando la relación entre la piroelectricidad y la simetría de los cristales. Ellos observaron que al ejercer una presión mecánica sobre un cristal aparecen cargas de signo opuesto en superficies opuestas. Determinaron en qué dirección debía aplicarse la presión y en qué tipo de cristales debía esperarse este efecto observado por vez primera en la sales de Rochelle y en la turmalina.

Hankel propuso el nombre de piezoelectricidad a este fenómeno (piezo=presión) reflejando dicha palabra la interacción entre los sistemas eléctricos y los mecánicos. A este fenómeno se le denominó efecto piezoeléctrico directo. Posterior al descubrimiento del efecto piezoeléctrico directo, Lippmann predice la existencia del efecto piezoeléctrico inverso por consideraciones termodinámicas. Este efecto se basa en la manifestación de deformaciones mecánicas en un cristal debido a la aplicación de un campo eléctrico. La predicción de Lippman fue verificada por los hermanos Curie en 1881.

La teoría dinámica de la red fue dada en 1920 por Max Born y el modelo atómico para la explicación cualitativa de la polarización piezoeléctrica en el cuarzo fue mostrada por análisis de difracción de rayos X por Bragg y Gibbs en 1925. Pero a Walter G. Cady se le atribuye el título de padre de la historia moderna de la piezoelectricidad por sus contribuciones en este campo.

Antes de 1940 sólo eran conocidos 2 tipos de ferroeléctricos: la Sal de Rochelle y al KDP (Potasio-Dihidrógeno-Fosfato). Los primeros trabajos basados en  $\text{BaTiO}_3$  fueron llevados a cabo por Thurnaver y Deaderick en la Compañía Americana “Bell Telephone”. Cuando estos materiales fueron investigados por la Ellie Resistor Corporation la permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ) superaba las 1100 unidades. Inmediatamente surgieron investigaciones en sistemas de  $\text{TiO}_2$  y sistemas alcalino-térreos realizadas por Wainer y colaboradores. Estos y muchos reportes fueron impedidos por las restricciones de la guerra.

En 1945 aparece una publicación sobre el Titanato de bario en Rusia y otra en 1946 en Inglaterra. Un artículo en una revista Japonesa da también a conocer el descubrimiento del

BaTiO<sub>3</sub> por Ogawa como un descubrimiento independiente. Demostrando lo anterior que el BaTiO<sub>3</sub> se descubre independientemente en varios países del mundo.

A partir de aquí surgen nuevos materiales por sustituciones de Pb, Sr, Ca por Ba y Zr y Sn por Ti, lo que da lugar al surgimiento de PbTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> y el PbZrTiO<sub>3</sub> descubierto por Bernard Jaffe en 1954.

### 2.3.1 Concepto de la Piezoelectricidad.

El coeficiente de piezoelectricidad se define como un tensor que relaciona el vector de polarización eléctrica con seis componentes de un tensor de tensiones.

Las ecuaciones que relacionan los efectos piezoeléctricos directo e inverso (ver figura 7), relacionan variables mecánicas de tensión (**T**) y deformación (**S**) con magnitudes eléctricas de polarización (**P**) y campo eléctrico (**E**).

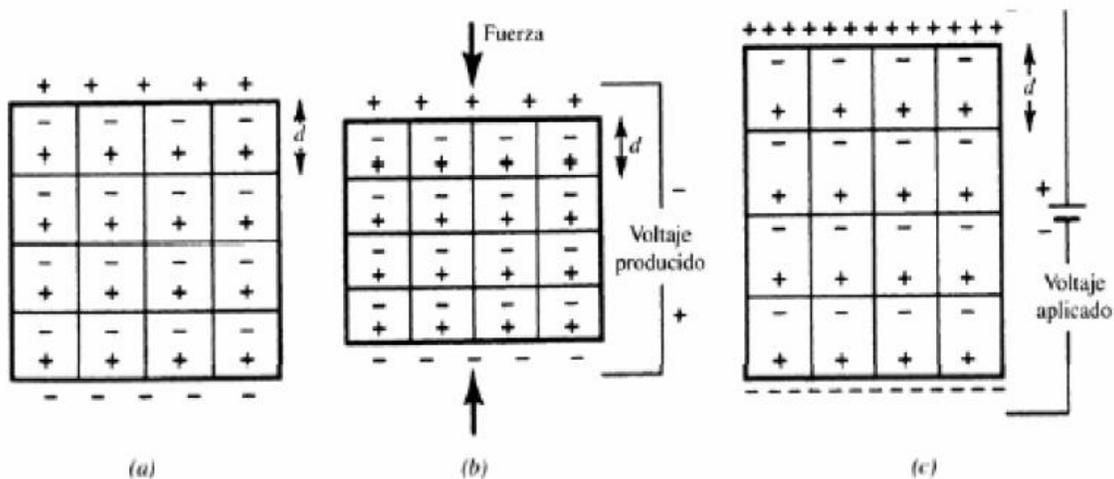


Figura 7. (a) Dipolos eléctricos en un material piezoeléctrico, (b) Efecto piezoeléctrico directo, (c) Efecto piezoeléctrico inverso.

$P_i = d_{ijk} T_{ij}$  Efecto piezoeléctrico directo.

$S_{ij} = d_{ijk} E_k$  Efecto piezoeléctrico inverso.

Donde  $d_{ijk}$  son los coeficientes piezoeléctricos de carga, por ejemplo variando  $i$  se generan:

$$d_{1jk} = \begin{matrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} \\ d_{121} & d_{122} & d_{123} \\ d_{131} & d_{132} & d_{133} \end{matrix}$$

$$d_{2jk} = \begin{matrix} d_{211} & d_{212} & d_{213} \\ d_{221} & d_{222} & d_{223} \\ d_{231} & d_{232} & d_{233} \end{matrix}$$

$$d_{3jk} = \begin{matrix} d_{311} & d_{312} & d_{313} \\ d_{321} & d_{322} & d_{323} \\ d_{331} & d_{332} & d_{333} \end{matrix}$$

etc., y el tensor de tensiones (simétrico) donde  $T_{21}=T_{12}$ ;  $T_{31}=T_{13}$  y  $T_{32}=T_{23}$

$$\begin{matrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{matrix}$$

Pero para entender las propiedades que exhiben estos materiales, es mejor tomar como ejemplo un simple bloque de cerámica tipo **PZT** con electrodos en las caras superior e inferior, como se indica en la figura 8. Aquí se identificarán por 1, 2 y 3 las coordenadas cartesianas x, y, z respectivamente.

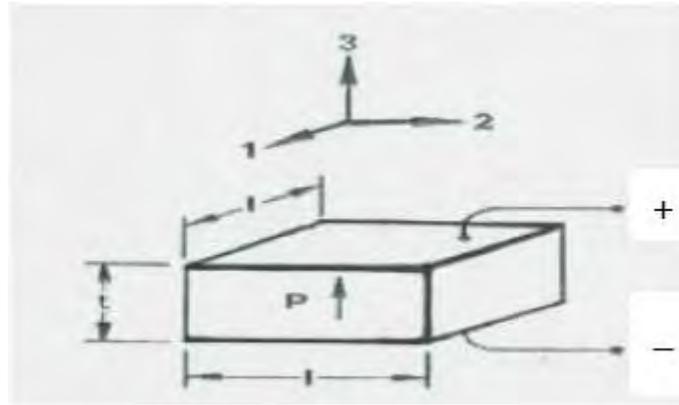


Figura 8. Esquema de un bloque de PZT polarizado en la dirección 3.

Vamos a convenir que la dirección de la polarización de la cerámica está dada en la dirección 3. Para simplificar también podemos tomar las direcciones 1 y 2 (x, y) como equivalentes dado que el sistema es uniaxial y la denominaremos como I.

En general, habíamos dicho que la expresión que relaciona en este caso el vector de deformación  $s$  que se produce en el bloque piezoeléctrico por la acción del campo eléctrico  $E$  está dada por la ecuación:

$$s=dE \quad (6)$$

Donde  $d$  es el coeficiente piezoeléctrico de deformación en forma tensorial. Para la medición de la deformación a lo largo de la dirección 3 debemos sustituir  $s= \Delta t/t$  y  $E=V/t$ , entonces la ecuación anterior se reduce a:

$$\Delta t=d_{33}V \quad (7)$$

El primer subíndice de la constante  $d$  indica la dirección en que ha sido aplicado el campo eléctrico; el segundo subíndice indica la dirección en que se induce la deformación.

Supongamos que aplicamos un voltaje al bloque de la figura 8 y medimos la deformación  $\Delta x/x$ ; ahora, adicionando una carga física, podemos hacer que el bloque retorne a la posición

original y obtener un diagrama característico de deformación contra tensión como indica la familia de curvas que para diferentes voltajes se muestra en la figura 9.

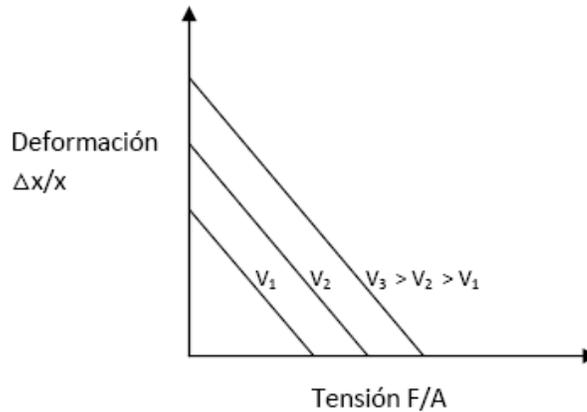


Fig. 9 Familia de curvas de voltaje de la deformación contra tensión aplicada.

El intercepto  $x$  es la tensión ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) que se necesita para restaurar el cambio en dimensión, indicado por el intercepto en  $y$  para el correspondiente voltaje aplicado  $V_i$ . El diagrama nos ofrece información sobre la deformación que ocurre para una combinación de voltaje y tensión. La pendiente de la recta para un voltaje  $V_i$  da la elasticidad del material del bloque en este caso para la dirección 3 la ecuación sería:

$$\Delta t/t = S_{33}F_3/I^2 \quad (8)$$

Donde  $F_3$  en Newtons es una fuerza en la dirección 3,  $I^2$  es el área de la cara del bloque donde se aplica la tensión restauradora y  $S_{33}$  es la deformación elástica que se expresa en  $\text{m}^2/\text{Newton}$ . El subíndice “33” indica que en este tensor de deformación elástica la deformación y la tensión están en la dirección 3.

Para un determinado voltaje, la energía mecánica almacenada en un material piezoeléctrico, dada por el cambio en las dimensiones, es igual al área del triángulo formado por la línea  $V_i$  definida por la tensión y la deformación en los ejes  $x$  e  $y$ , dado que esta energía ha sido creada como consecuencia de aplicar una energía eléctrica:

$$U_e = \frac{1}{2}CV^2 \quad (9)$$

Donde  $C$  es la capacitancia. Luego se define el factor de acoplamiento electromecánico  $k$  como:

$$k = \sqrt{U_m/U_e} \quad (10)$$

Que define la eficiencia con la cual el elemento piezoeléctrico convierte la energía eléctrica en energía mecánica almacenada. Usualmente  $k$  es expresado en porciento y, en general, tiene dos subíndices: el primero indica la dirección del campo eléctrico aplicado y, el segundo, el sentido de la deformación. Los de mayor uso práctico son  $k_{33}$  y  $k_{31}$ .

Cuando un material piezoeléctrico es utilizado en aplicaciones dinámicas especialmente a altas frecuencias, sus propiedades deben ser muy diferentes así como su respuesta al voltaje aplicado, dado por los efectos de inercia y resonancia.

Dos parámetros del material deben ser considerados en las aplicaciones a alta frecuencia:

- 1) La constante dieléctrica relativa  $\epsilon$ , que es el cociente de la permitividad del material, muy por debajo de frecuencias cercanas a la resonancia (1kHz), entre la permitividad dieléctrica del espacio abierto. La constante dieléctrica tiene un solo subíndice que indica la dirección de la aplicación del campo eléctrico y es importante porque afecta la capacidad del piezoeléctrico y por ende, la corriente requerida para trabajar a alta frecuencia.
- 2) El factor de disipación o pérdidas dieléctricas es inherente al material. Este es la tangente del ángulo de pérdidas ( $\tan \delta$ ), o bien es el cociente de la resistencia en serie efectiva y la reactancia en serie efectiva y su manifestación es la pérdida de energía por calentamiento del material, especialmente al aplicar voltajes modulados por altas frecuencias.

**Lazo de Histéresis.**

Todo piezoeléctrico en particular las cerámicas exhiben histéresis. Esto es, la diferencia que se observa en los valores que alcanza la deformación (extensión) al ir aumentando el voltaje aplicado, hasta llegar a altos valores de voltajes e ir decreciendo hasta un voltaje igual a cero. Una curva típica de histéresis se presenta en la figura 10.

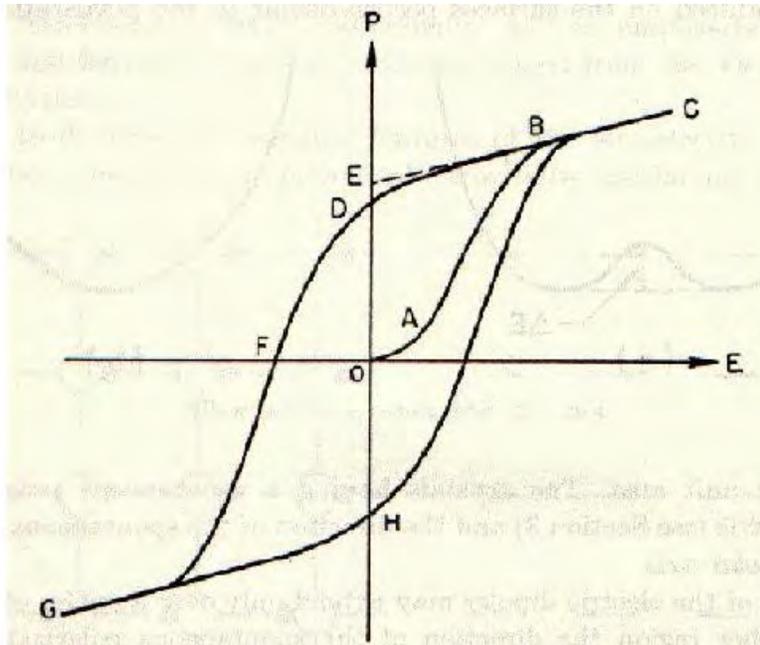


Fig. 10. Curva característica de histéresis ferroeléctrica.

En la gráfica de P vs E mostrado en la fig. 10, obtenemos la porción OA de la curva. Si incrementamos la magnitud del campo, un número de dominios negativos cambiará a la dirección positiva y la polarización se incrementará rápidamente (porción AB), hasta que alcancemos un estado en que todos los dominios están alineados en la dirección positiva: es decir el estado de saturación (porción BC) y el cristal consiste ahora de un solo dominio.

Si disminuimos ahora la intensidad del campo, la polarización regularmente no regresa a cero sino que sigue la trayectoria CD. Cuando el campo es reducido a cero, algunos de los dominios quedan alineados en la dirección positiva y el campo muestra la polarización remanente  $P_r$  (OD). La extrapolación de la porción lineal BC de la curva de retorno al eje de polarización representa el valor de polarización espontánea  $P_s$  (OE).

Para aniquilar el remanente de polarización del cristal, es necesario aplicar un campo eléctrico en la dirección opuesta (negativa). El valor de campo requerido para reducir  $P$  a cero (OF) es llamado campo coercitivo  $E_C$

Incrementar el campo en la dirección negativa causará completa alineación de los dipolos en esta dirección (FG) y el ciclo puede ser completado revirtiendo la dirección del campo otra vez (GHC).

La relación entre  $P$  y  $E$  es así representada por una curva de histéresis (CDGHC), que es la más importante característica de un cristal ferroeléctrico. El aspecto esencial de un ferroeléctrico no es solo el hecho de que tenga polarización espontánea, sino que la polarización espontánea pueda ser revertida por medio de un campo eléctrico.

#### POLARIZACIÓN FERROELÉCTRICA

Como es conocido, la polarización es el resultado de la suma de todos los momentos dipolares en una celda cristalina de un material dado. En una cerámica despolarizada, la suma de los momentos se cancelan, pero en una cerámica polarizada hay una polarización remanente neta,  $P_r$ . Es de interés la polarización espontánea,  $P_s$  obtenida extrapolando la polarización en altos campos  $P_{sat}$  llevada a campo cero a lo largo de una tangente.  $P_{sat}$  por sí misma es una función del pico del campo.  $P_s$  es un poco más grande que  $P_r$  en las cerámicas, pero es virtualmente igual a  $P_r$  en cristales.

#### **Propiedades térmicas.**

Los materiales piezoeléctricos deben ser utilizados en rangos de temperatura muy por debajo de la temperatura de Curie. Si por alguna razón, un material que exhibe propiedades piezoeléctricas llegara a alcanzar temperaturas cercanas a la temperatura de Curie (sin la presencia de un campo eléctrico de polarización externo), este será parcial o totalmente despolarizado, degradando sus propiedades piezoeléctricas [12].

### 2.3.2 Polarización en las cerámicas Piezoeléctricas.

Las cerámicas son polarizadas bajo un campo eléctrico de corriente directa, a un voltaje de hasta 3 kV por milímetro de espesor, en un recipiente con aceite de silicona y a una temperatura cercana a la temperatura de Curie ( $T_c$ ) del material. Con esto garantizamos el movilidad de las fronteras de los dominios, facilitando la polarización.

Antes de la polarización, las cerámicas piezoeléctricas no poseen ninguna propiedad piezoeléctrica debido a las orientaciones aleatorias de los dominios ferroeléctricos en las cerámicas. Durante la polarización, un campo eléctrico dc es aplicado a las muestras de cerámicas ferroeléctricas para forzar los dominios a reorientarse. Después de la polarización el campo eléctrico es retirado de la muestra, una polarización remanente y una tensión remanente quedan presentes en la cerámica, y ahora la muestra presenta piezoelectricidad. En la figura 11 se muestra una ilustración del proceso de polarización.

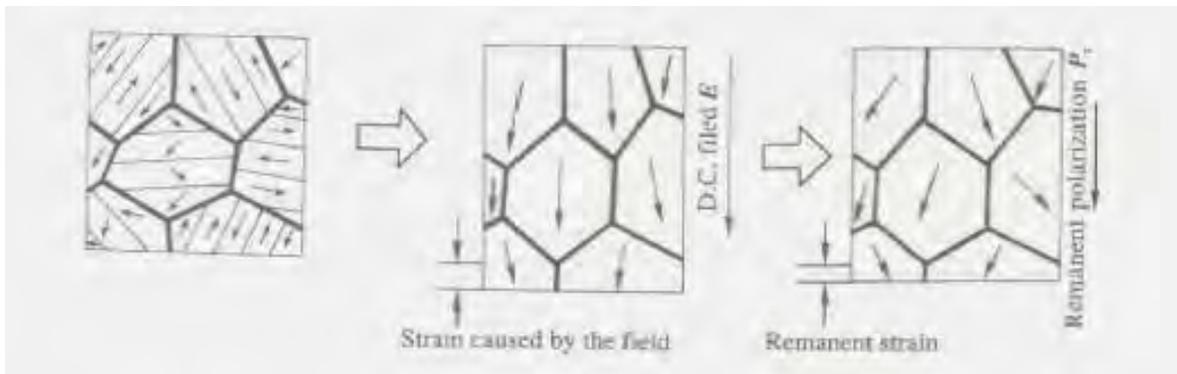


Figura 11. Dibujo esquemático del proceso de polarización para cerámicas piezoeléctricas [15].

Los dominios deben ser reorientados. Aunque ha sido demostrado experimentalmente que el campo de polarización debe ser 3 o 4 veces el campo coercitivo (que corresponde a la porción saturada del lazo de histéresis) antes de alcanzar la piezoelectricidad máxima. Debe ser señalado que ambos, el campo coercitivo y el campo de saturación decrecen conforme la temperatura va incrementando. Como ejemplo podemos ver el lazo de histéresis  $P-E$  de la cerámica ferroeléctrica  $(Ba_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  a diferentes temperaturas (ver figura 12).

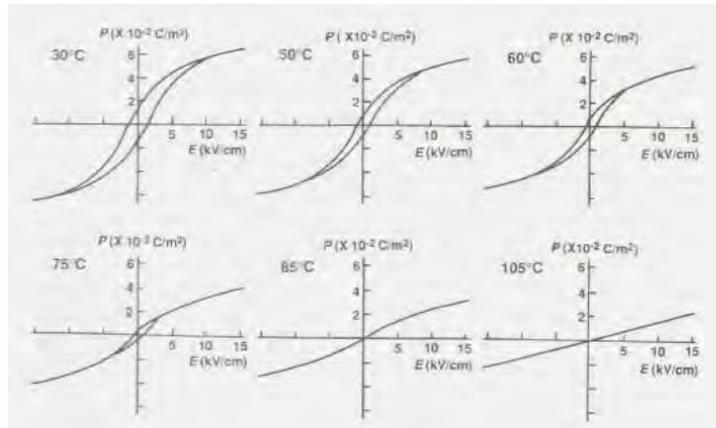


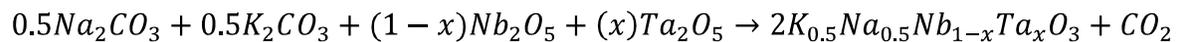
Figura 12. Lazos de histéresis  $P$ - $E$  en las cerámicas ferroeléctricas  $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_{2x/3})(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  a diferentes temperaturas [15].

### III. MÉTODO CERÁMICO Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

#### *3.1 Obtención de las Cerámicas.*

La cerámica piezoeléctrica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  con  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  (abreviada Ta-KNN-x) fue fabricada usando óxidos metálicos y carbonatos de alta pureza,  $Na_2CO_3$  (99.997%),  $K_2CO_3$  (99.997%),  $Ta_2O_5$  (99.993%) y  $Nb_2O_5$  (99.9985%) de AlfaAesar Puratronics, empleando el método cerámico tradicional de reacción en estado sólido.

Las muestras fueron preparadas partiendo de la siguiente expresión química:



Para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ .

Después de un análisis estequiométrico adecuado y de efectuar la pesada correspondiente en una balanza analítica, la mezcla de los polvos fue molida durante 8 horas en el molino de bolas de zirconia Fritch Pulverisette 6 y, simultáneamente, otra camada en un mortero de ágata durante 8 horas, para determinar el proceso óptimo de molienda. La calcinación de los polvos fue realizada en un horno Thermolyne 46100 a una temperatura de 880 °C por 6 horas. Una vez calcinados los polvos, se molieron por espacio de 8 horas nuevamente, con una solución de polivinil PVA como aglutinante. Posteriormente se hicieron muestras en forma de discos de aproximadamente 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor a una presión de 5.2 MPa, las cuales fueron sinterizadas en un rango de temperatura de 1100 a 1200 °C por 4 horas.

Una vez sinterizadas las muestras, se determinó su densidad y se “pintaron” electrodos de plata en ambas caras. Luego se procedió a hornearlas por un lapso de 15 minutos a 600 °C para que se fijara correctamente la plata y una vez que se realizaron todos los pasos antes mencionados se procedió a hacerle las pruebas correspondientes (histéresis, capacitancia vs temperatura, etc.) antes de polarizarlas para hacerle la prueba de resonancia.

### **3.2 Técnicas experimentales.**

#### **3.2.1.- Difracción de Rayos X**

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (DRX) para determinar la estructura cristalina del  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  y las fases presentes a temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ C$ ) empleando un difractómetro Philips modelo X'pert usando radiación  $CuK\alpha$  de longitud de onda  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ , se analizó en el intervalo de 10 a 70 grados en  $2\theta$ , con una velocidad de 0.02  $2\theta/s$ .

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el

resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Esta técnica consiste en utilizar una muestra de polvo o un sólido del material a estudiar, el cual consiste en pequeñas partículas que se colocan en un portamuestras, que quedan expuestas a una radiación X monocromática. En el portamuestras tenemos gran cantidad de cristales orientados al azar. Esto nos garantiza que algunos de estos cristales están orientados de manera apropiada, de tal forma que cada grupo posible de átomos en los planos correspondientes de difracción se difracta.

Las muestras deben ser:

Polvo fino policristalino.

Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).

Material policristalino con forma irregular.

### **Ley de Bragg**

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$  (ver figura 13). Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (11)$$

Donde

- $n$  es un número entero,
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

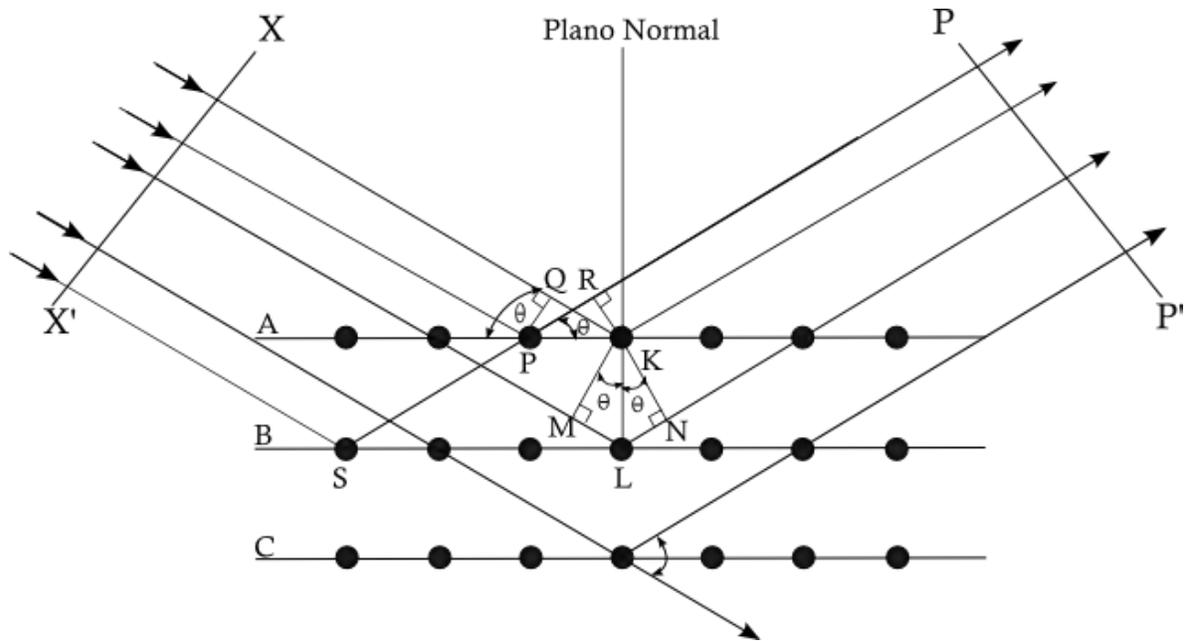


Fig. 13 Esquema de la ley de Bragg.

### 3.2.2.- *Microscopia Electrónica de Barrido.*

Se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) modelo JEOL JSM-5300, con un voltaje de excitación de 15 kV.

La Microscopia Electrónica de Barrido es una técnica utilizada ampliamente para caracterizar estructuralmente las muestras sólidas. Se pueden obtener una gran variedad de información morfológica y de composición química de casi todo tipo de materiales. Su elevada resolución y gran profundidad de campo, permite una visualización tridimensional. Esta técnica abarca un amplio espectro de las áreas a estudiar, como la determinación morfológica de materiales, tamaño de granos, estudios de estados de agregación, determinación de cambios de composición, estudios de superficie, capas finas e interfaces, identificación de minerales de tamaño pequeño, etc.

El Microscopio Electrónico de Barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar la imagen. El haz de electrones es generado en el cañón de electrones por efecto termiónico en un filamento (cátodo) que en este caso es de tungsteno y se monocromizan acelerándolos a través de un potencial de 1000 a 30000 volts en una cámara al vacío.

Los electrones acelerados salen del cañón y son enfocados por las lentes condensadores y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra de estudio un haz de electrones lo más pequeño posible. Con las bobinas deflectoras se barre el fino haz de electrones sobre la muestra. Cuando el haz incide sobre la muestra, tanto fotones como electrones son emitidos, pero no todas estas señales son utilizadas para obtener la información de la muestra. Las señales más comúnmente usadas son la de los electrones secundarios, electrones dispersados y rayos X. Los electrones secundarios son colectados por un detector, convertidos a voltaje y amplificados. Este voltaje amplificado es aplicado a un tubo de rayos catódicos, la intensidad de la luz resulta al barrer el sitio. La imagen es construida de la intensidad de los electrones emitidos que corresponden a la topografía de la muestra. La figura 14 nos muestra un ejemplo de la imagen obtenida de  $\text{BiNbNaO}_3$ .

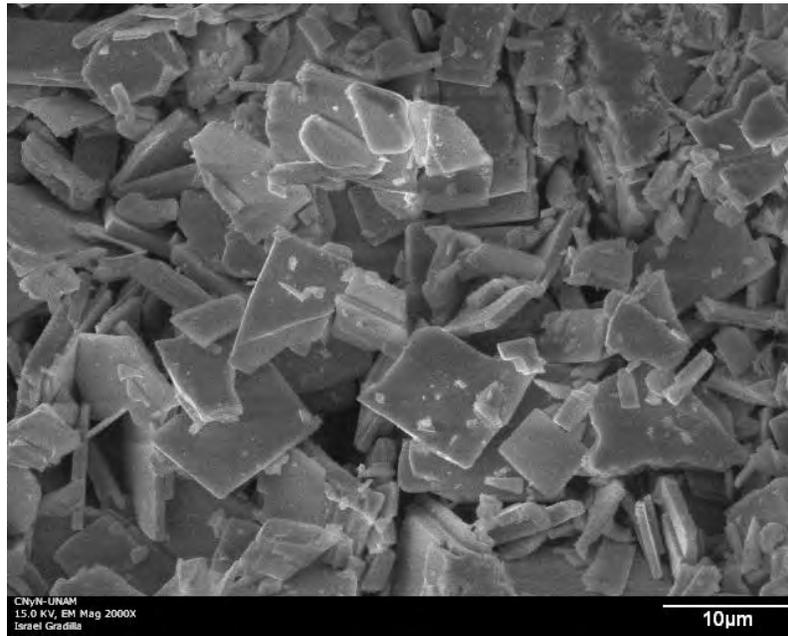


Fig. 14 Micrografía de  $\text{BiNbNaO}_3$  obtenida mediante SEM

### 3.2.3.- Espectroscopia de Energía de Dispersión (EDS)

La Espectroscopia de Energía de dispersión de rayos-X es una técnica de microanálisis que generalmente se realiza en el Microscopio Electrónico de Barrido. La técnica utiliza los rayos X emitidos de la muestra durante el bombardeo del cañón de electrones para determinar la composición química del volumen analizado. Con esta técnica pueden ser detectados rápidamente contaminantes en la muestra, análisis de pequeños componentes en el material e identificación de componentes químicos y su distribución.

Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones, hay electrones que son expulsados de los átomos que están en la superficie de la muestra. La vacancia, como consecuencia del electrón expulsado se llena por un electrón de la capa más externa y un fotón de rayos-X es emitido para balancear la diferencia de energía entre los dos electrones.

El detector mide la intensidad de rayos-X emitidos contra la energía. La energía del fotón de rayos-X es característica de cada elemento del cual ha sido emitido. Con este análisis se obtiene un espectro de energía contra la intensidad relativa de rayos-X detectada, y las determinaciones para evaluar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en el volumen de la muestra.

Sólo pueden ser detectados elementos con número atómico desde 4 hasta 92 (berilio hasta uranio). En la Figura 15 se muestra un ejemplo del espectro obtenido para el  $\text{BiNbNaO}_3$  (BINN).

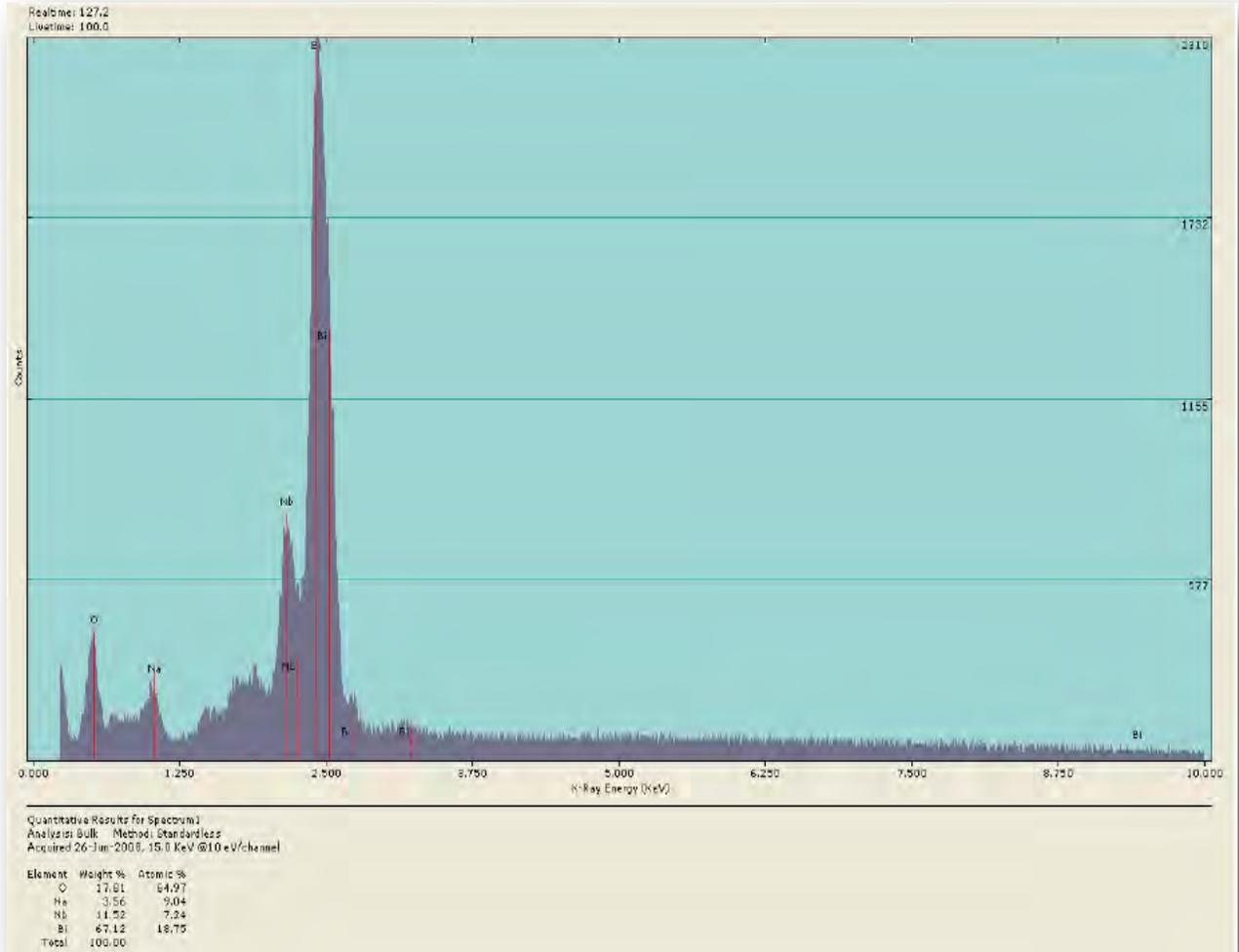


Fig. 15 Espectro EDS del  $\text{BiNbNaO}_3$ .

### ***3.3 Técnica de Resonancia Electromecánica en Materiales Piezoeléctricos***

#### ***3.3.1 Mediciones de la piezoelectricidad y constantes piezoeléctricas.***

Las constantes electromecánicas de materiales piezoeléctricos son determinadas mediante la medición de la impedancia de transductores variando la frecuencia. A partir de este se determinan las frecuencias de resonancia ( $f_r$ ) y antiresonancia ( $f_a$ ) así como la frecuencia de resonancia del primer armónico ( $f_{r1}$ ), las que son las utilizadas para evaluar el

efecto piezoeléctrico. Este efecto es tal que promueve ondas mecánicas por la excitación de una señal eléctrica de corriente alterna, que en las frecuencias propias de la piezocerámica ocurre la resonancia electromecánica.

El método de transmisión o método resonante paralelo es nombrado al método para la determinación de la frecuencia de resonancia ( $f_r$ ) en el mínimo de impedancia ( $Z_{\min}$ ) y la frecuencia de antirresonancia ( $f_a$ ) en el máximo de impedancia ( $Z_{\max}$ ). Fue establecido por el estándar de la IEEE de cristales piezoeléctricos en 1958 [17].

### ***3.3.2 Principio de funcionamiento del sistema resonante.***

El circuito para la medición de curvas de resonancia electromecánica consiste de un generador de señales con frecuencia y voltaje ajustables. La señal del generador se aplica a un circuito resonante en el que se encuentra la muestra de interés, la respuesta es medida con un medidor de RMS y fase (ver fig. 16). El experimento consiste en un barrido en frecuencia del circuito con amplitud de voltaje constante, midiendo la respuesta del circuito en RMS y su desfaseamiento con la señal de entrada.

Este barrido muestra la respuesta en frecuencia del circuito, que en caso de cerámicas y capas piezoeléctricas, enseña unos picos de resonancia de donde proviene el nombre de la técnica.

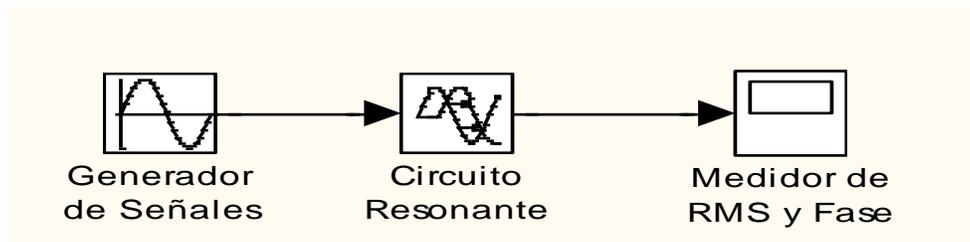


Fig. 16 Diagrama de bloques del sistema para medición de resonancia electromecánica.

En la figura 17 se observa una medición realizada con una muestra patrón de PZT a temperatura ambiente utilizando una cerámica piezoeléctrica cilíndrica, mostrando sus frecuencias de resonancia y armónicos en los distintos modos: radial y transversal [17].

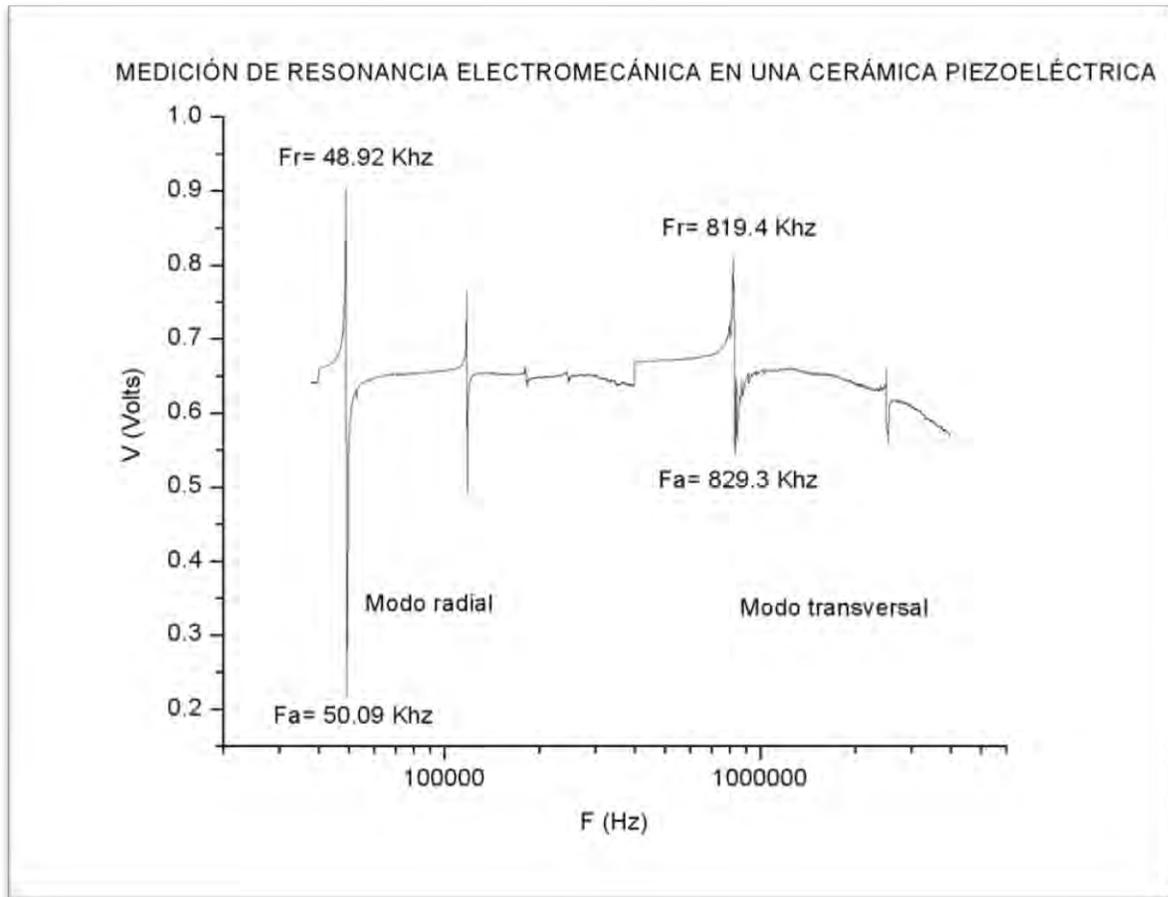


Fig. 17. Medición de resonancia en una cerámica piezoeléctrica con el prototipo.

### 3.4 Histéresis ferroeléctrica.

#### 3.4.1 CIRCUITO SAWYER – TOWER

El sistema para efectuar la medición del lazo de histéresis de Polarización (P) en función del campo eléctrico (E) se basa en el circuito básico de Sawyer-Tower mostrado en la figura 21.

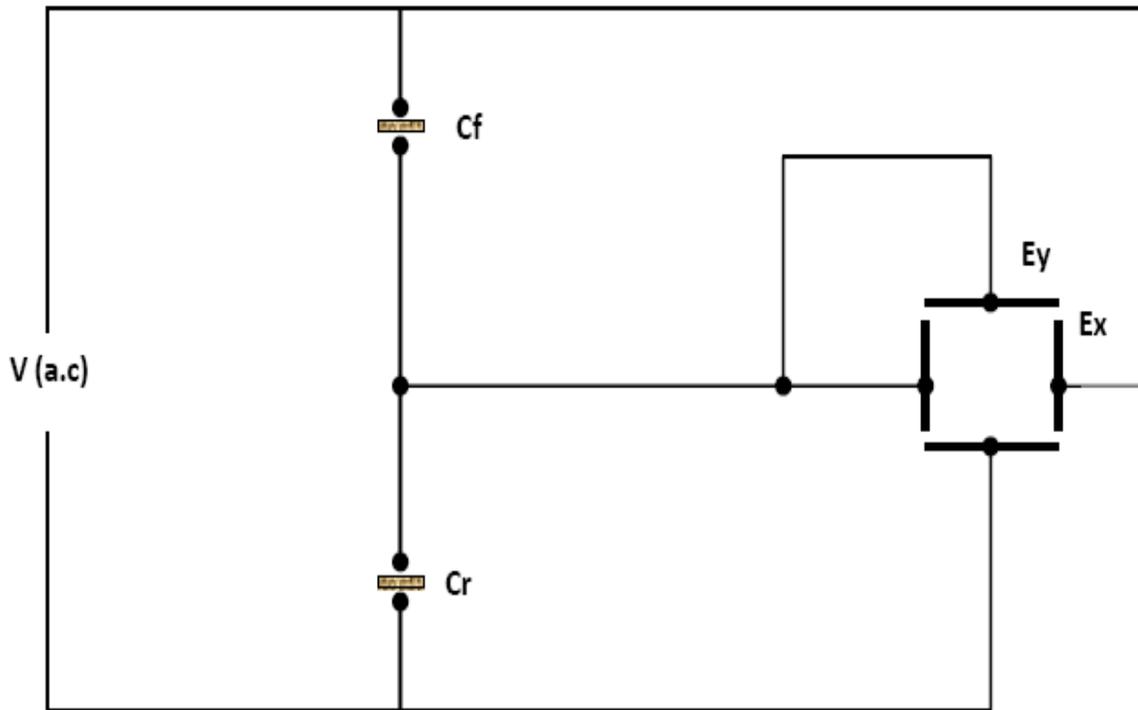


Fig. 18 Circuito esquemático (Sawyer-Tower) para la observación de lazos de histéresis.

Este es un circuito sencillo que utiliza un campo de corriente alterna aplicado a la muestra  $C_f$ , entonces una cantidad proporcional de este campo entra en el barrido horizontal del osciloscopio, mientras que el voltaje a lo largo del capacitor  $C_r$  (conectado en serie a  $C_f$ ) es proporcional a la polarización del cristal  $C_f$  que se mide por el barrido vertical del osciloscopio.

**Obtención de la polarización a partir del voltaje.**

La polarización, que es el resultado final al que se llega y el valor que nos interesa, se calcula de la siguiente forma:

$$E_y = Q / C_r \quad (12)$$

$$P = Q / S \quad (13)$$

$$\text{Así se obtiene } P = E_y * C_r / S \quad (14)$$

Donde:

$C_r$  = Capacitor de referencia

$P$  = Polarización

$E_y$  = Campo eléctrico

$Q$  = Carga

$S$  = Área de la sección transversal

El circuito Sawyer-Tower permite no solamente desplegar la curva de histéresis, sino también medir cantidades importantes como la polarización espontánea  $P_s$ , y el campo coercitivo  $E_C$  [35].

## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Resultados.**

En esta parte de resultados y discusión se hablará de los datos obtenidos de las diversas pruebas realizadas a la cerámica  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$  para  $x= 0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ . Analizaremos cada resultado obtenido a la vez que se hará una discusión detallada de:

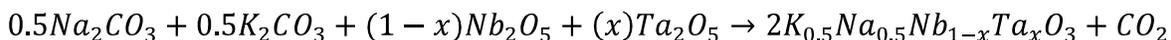
- Síntesis y Análisis Estructural.
- Propiedades Ferroeléctricas/Piezoeléctricas.

### 4.1. Síntesis y Análisis Estructural.

A)  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$  para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$

La cerámica fue preparada por el método tradicional de reacción en estado sólido. Se pesaron en una balanza analítica las siguientes cantidades de reactivos: 0.7705 g de  $Na_2CO_3$  (99.997%), 1.0047 g de  $K_2CO_3$  (99.997%) y 3.8647 g de  $Nb_2O_5$  (99.9985%), para formar 5 g de  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .

Posteriormente se prepararon las muestras para las diferentes concentraciones de Ta (10, 20, 30 y 40%) respectivamente, siguiendo la estequiometría de la siguiente ecuación:



Esta mezcla se molió por espacio de 8 horas y fue calcinada a 880 °C por 6 horas, posteriormente se prensaron en forma de pastillas de 13 mm de diámetro a una presión de 5.2 MPa y posteriormente se sinterizaron a temperaturas de 1100 a 1160 °C. En la figura 22 vemos el esquema de tratamiento térmico de sinterización para esta primera parte de la investigación, donde se varía la temperatura para las diferentes concentraciones de Ta<sup>+5</sup>. Se hicieron varias pruebas a diferentes presiones de prensado y diferentes rampas de sinterización para obtener la fase cristalina del  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ . Los mejores resultados se obtuvieron con estos valores de presión (5.2 MPa), ya que si se aplicaba mayor presión las pastillas se fracturaban y a una menor temperatura que 1100°C, el material no se sinterizaba por completo. Coincidiendo así con la bibliografía existente relacionada a este material Dunmin *et al.* [2].

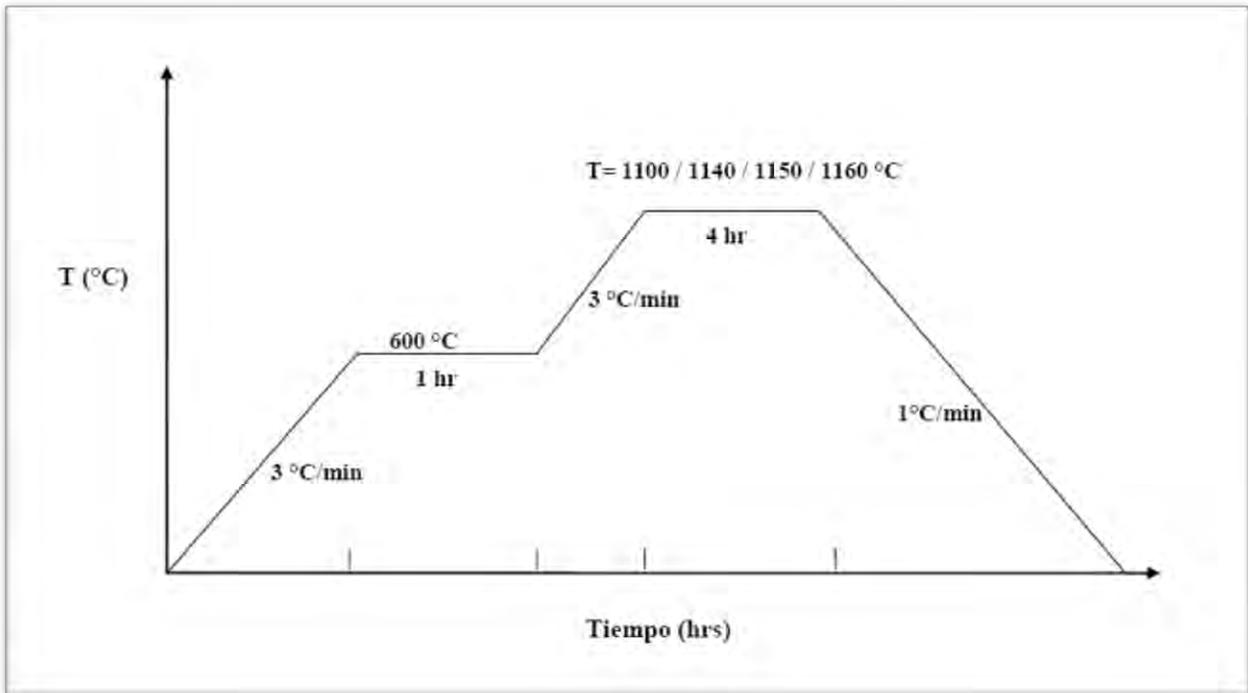


Fig. 19 Rampa de sinterización para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

En la figura 19 podemos ver la gráfica de Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en función del tiempo (hrs) del proceso de sinterización a la que fueron sometidas las muestras de  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ .

Las muestras se sometieron a diferentes temperaturas y tiempos para obtener los parámetros óptimos de sinterización, los rangos de temperatura fueron desde  $1100$  hasta  $1160^{\circ}\text{C}$  para todas las concentraciones de  $\text{Ta}^{+5}$ , aunque para las muestras con  $x=0$  a temperaturas mayores de  $1100^{\circ}\text{C}$  éstas fundían.

## 4.2 Difracción de Rayos X

En las figuras 20 y 21 podemos observar los patrones de difracción obtenidos por Dunmin *et al* [2] y por Y.G Lv *et al* [18] respectivamente. Según Dunmin y colaboradores todos los resultados son obtenidos a temperatura ambiente y presentan una fase simple con estructura tipo perovskita de simetría ortorrómbica (Los patrones de difracción fueron indizados por JCPDS tarjeta No. 71-2171) según Dunmin *et al.* se sugiere que  $Ta^{+5}$  se ha difundido dentro de la red del KNN para formar una solución sólida homogénea. También podemos notar que los dos picos de difracción (202) y (020) gradualmente se convierten en un solo pico conforme  $x$  (la concentración de  $Ta^{+5}$ ) incrementa, esto produce que se deforme ligeramente la estructura. [2]

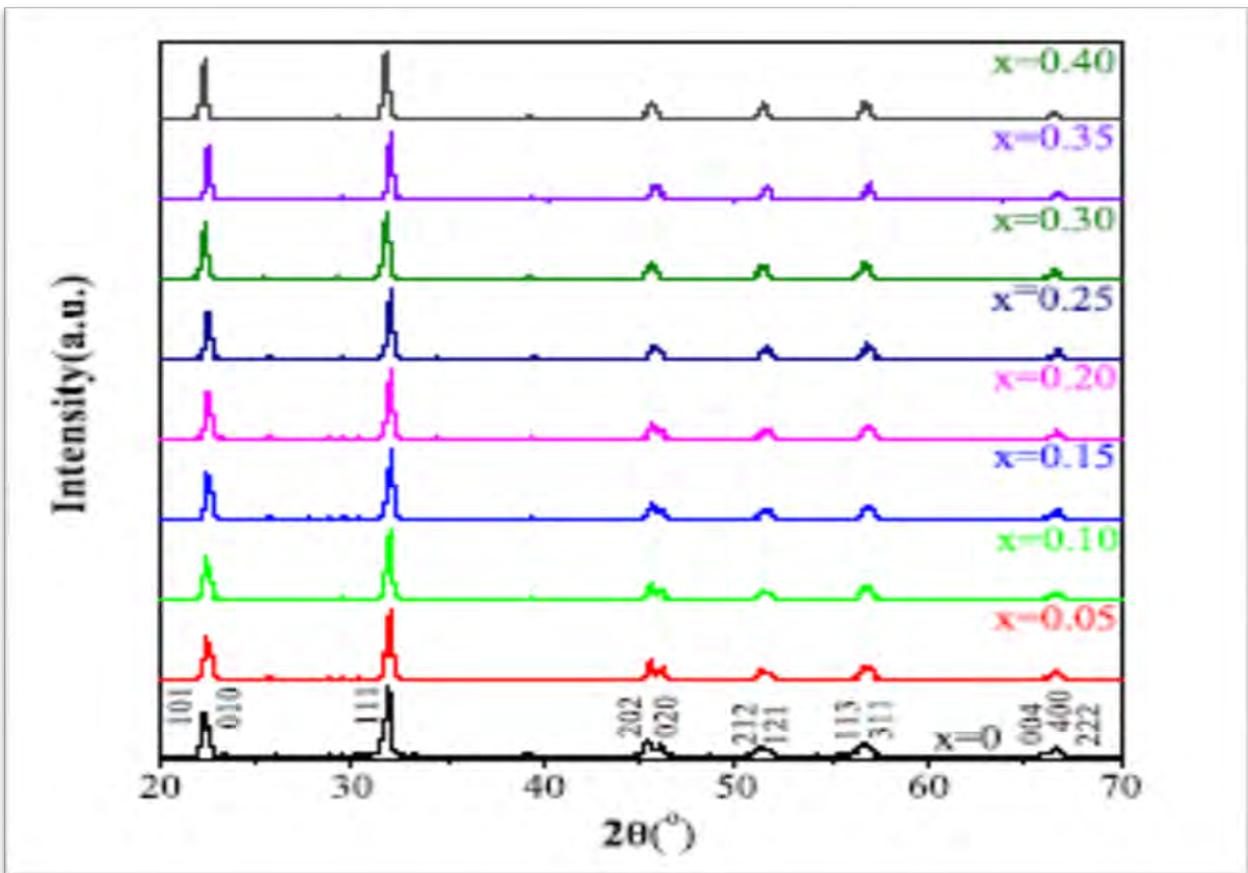


Fig. 20 Patrón de difracción de rayos X para  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  obtenidos por Dunmin *et al* [2]

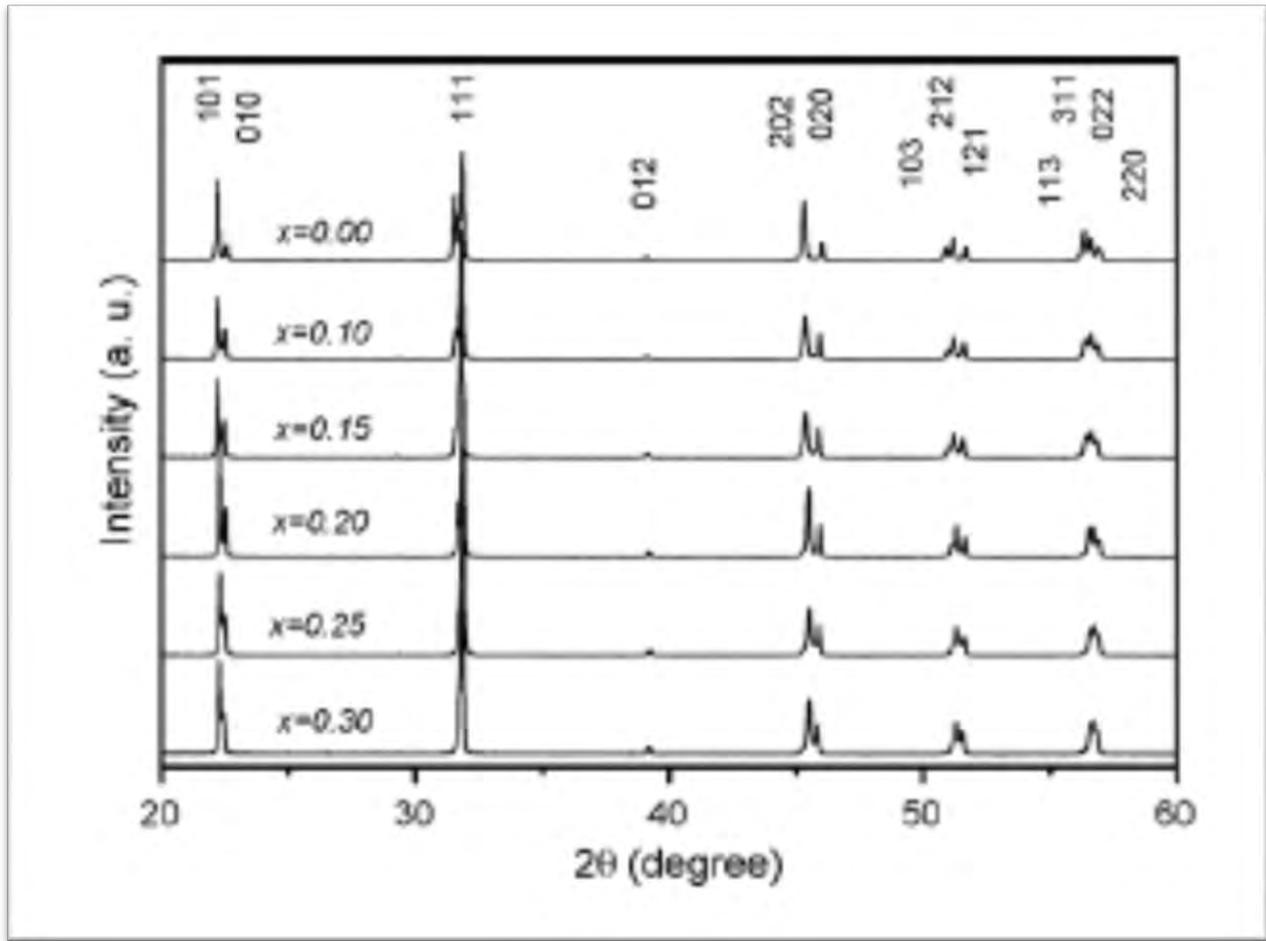


Fig. 21 Patrón de difracción de rayos X para  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para diferentes concentraciones de  $x$  obtenidos por Y.G. Lv *et al* [18]

La figura 21 nos muestra el patrón de difracción obtenido por Y. G. Lv y colaboradores, es muy similar a lo obtenido por Dunmin *et al.* solo que este reporta un pico en la dirección cristalográfica (012) y otro (103) que no reporta Dunmin *et al.* Además observamos en los dos picos (202) y (020), que en este caso no se convierten en uno solo conforme se aumenta el porcentaje de  $Ta^{+5}$ .

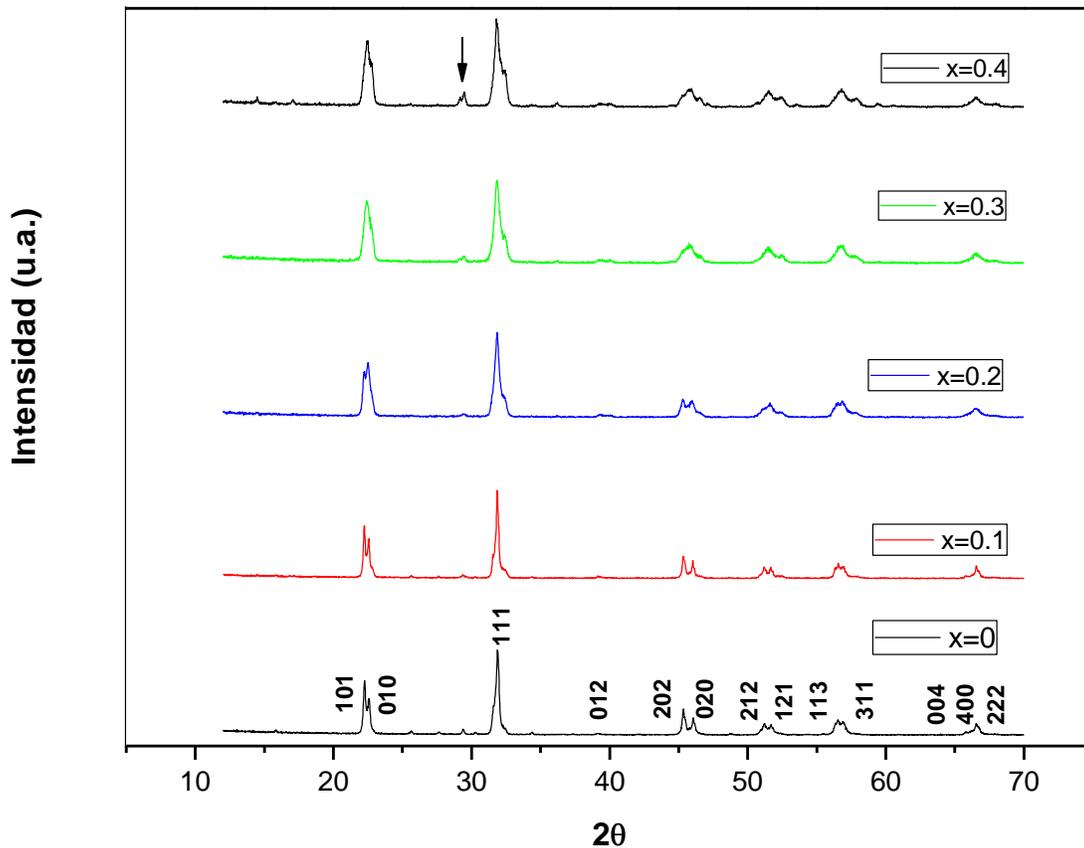


Fig. 22 Patrón de difracción obtenido experimentalmente para polvos calcinados a una temperatura de 880°C del  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ .

En la figura 22 podemos observar el patrón de difracción obtenido experimentalmente, el cual se indizó de acuerdo a la bibliografía existente [2,18]. Podemos apreciar que coinciden con los de Dunmin *et al* y Y. G. Lv *et al* aunque no en su totalidad. Podemos ver un pico de difracción extra que no reportan ninguno de los dos investigadores, cerca de 30 grados ( $2\theta$ ) que conforme vamos aumentando la concentración de  $Ta^{+5}$  este va creciendo esto es en los polvos, posteriormente analizaremos el patrón de difracción para las cerámicas después del proceso de sinterización para hacer una comparación del comportamiento de las muestras.

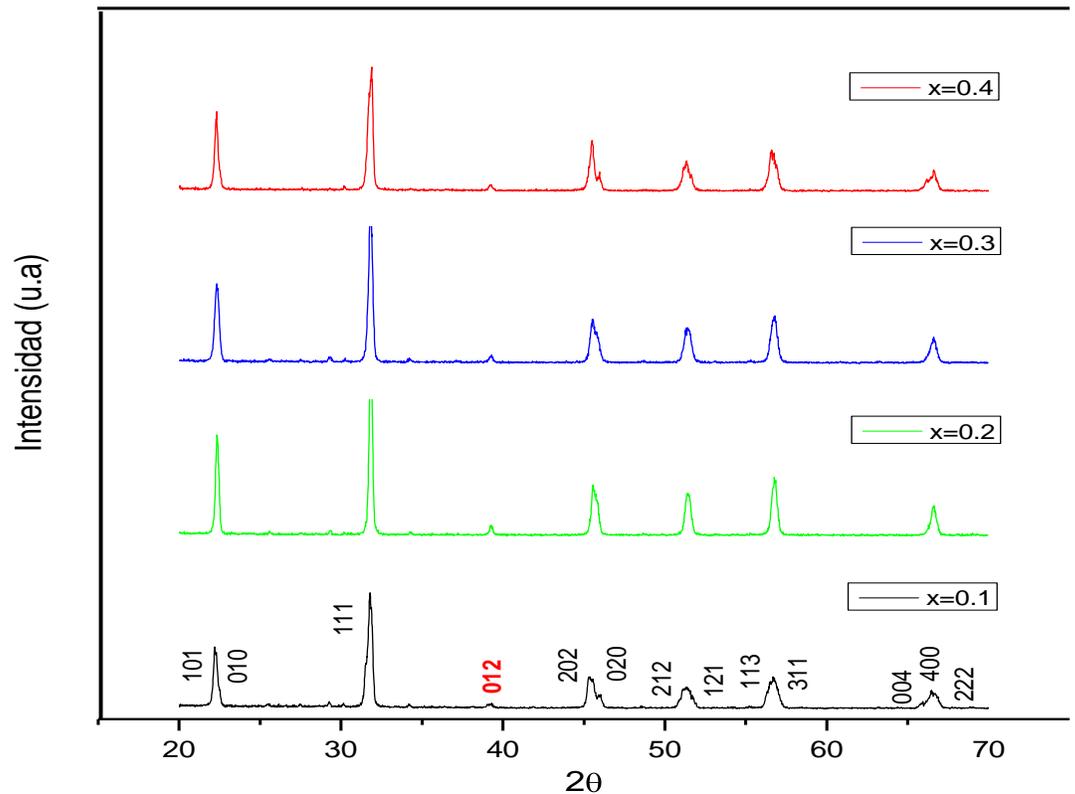


Fig. 23 Patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente para la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3, \text{ y } 0.4$ . Sinterizadas a una  $T_s= 1140^\circ\text{C}$

La figura 23 nos muestra un patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente para la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ . Haciendo una comparación con la figura 22, podemos apreciar que el pico de difracción presente en los polvos calcinados en  $30$  grados  $2\theta$  después del sinterizado desaparece casi en su totalidad, conforme vamos aumentando la concentración de  $Ta^{+5}$  en el sistema. Se puede suponer que se trata del  $Ta^{+5}$  que no alcanza a difundirse en su totalidad en los polvos ( $880^\circ\text{C}$ ), y lo hace en las cerámicas ya que se aumenta la temperatura hasta  $1140^\circ\text{C}$  y este alcanza a difundirse en el sitio B del sistema.

### 4.3 Análisis de Superficie.

#### 4.3.1 Espectroscopia de energía dispersada.

Como parte de la caracterización estructural, se determinó la composición de los sistemas policristalinos utilizando el aditamento para análisis EDS, en el microscopio electrónico de barrido (SEM). El carácter semicuantitativo de este análisis, resulta una buena referencia, tanto para descartar la presencia de contaminantes en la muestra como para el seguimiento de la variación de los porcentajes atómicos. Este hecho es de mucha importancia en nuestro caso debido a la conocida volatilidad de los materiales alcalinos, especialmente el potasio (K), a altas temperaturas según Dunmin *et al.* [2].

A continuación se muestran los espectros de energía dispersada EDS obtenidos para las muestras de  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ , respectivamente.

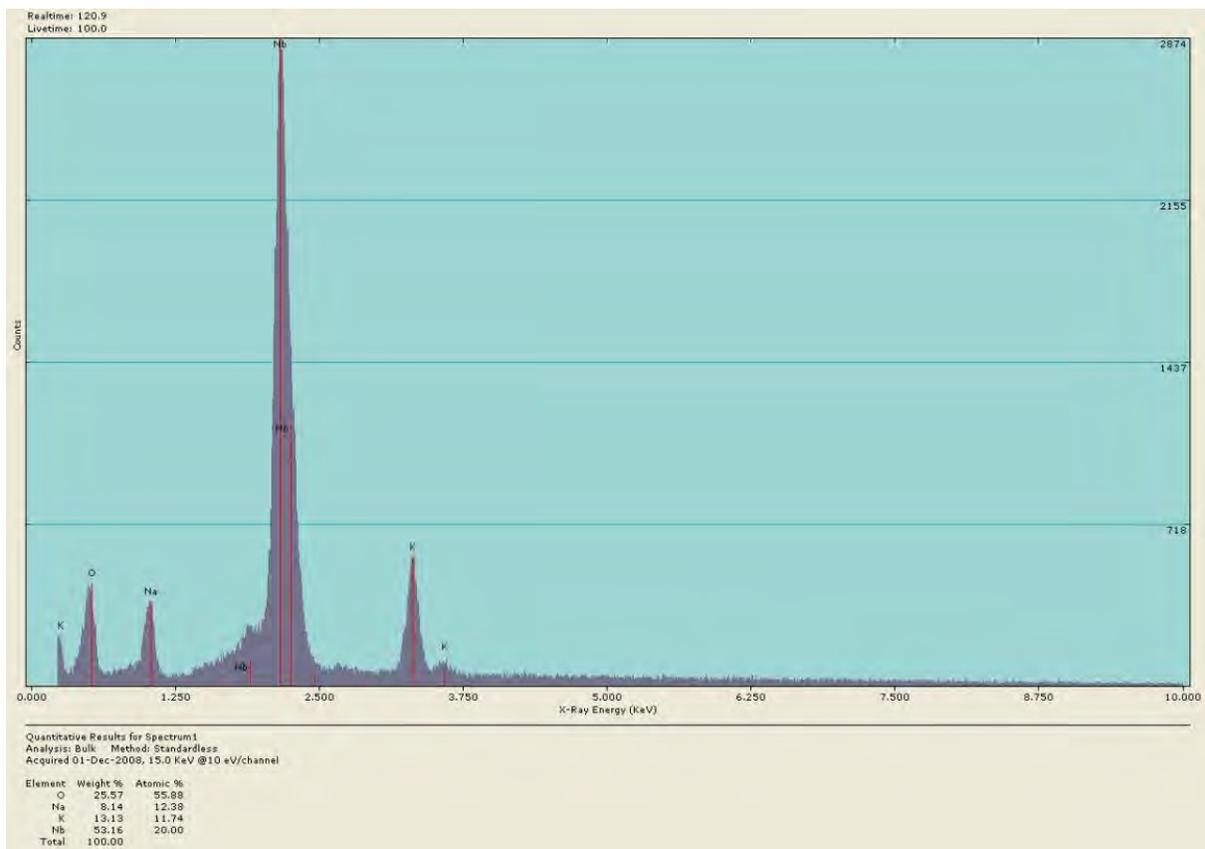


Fig. 24 Espectro EDS para la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .

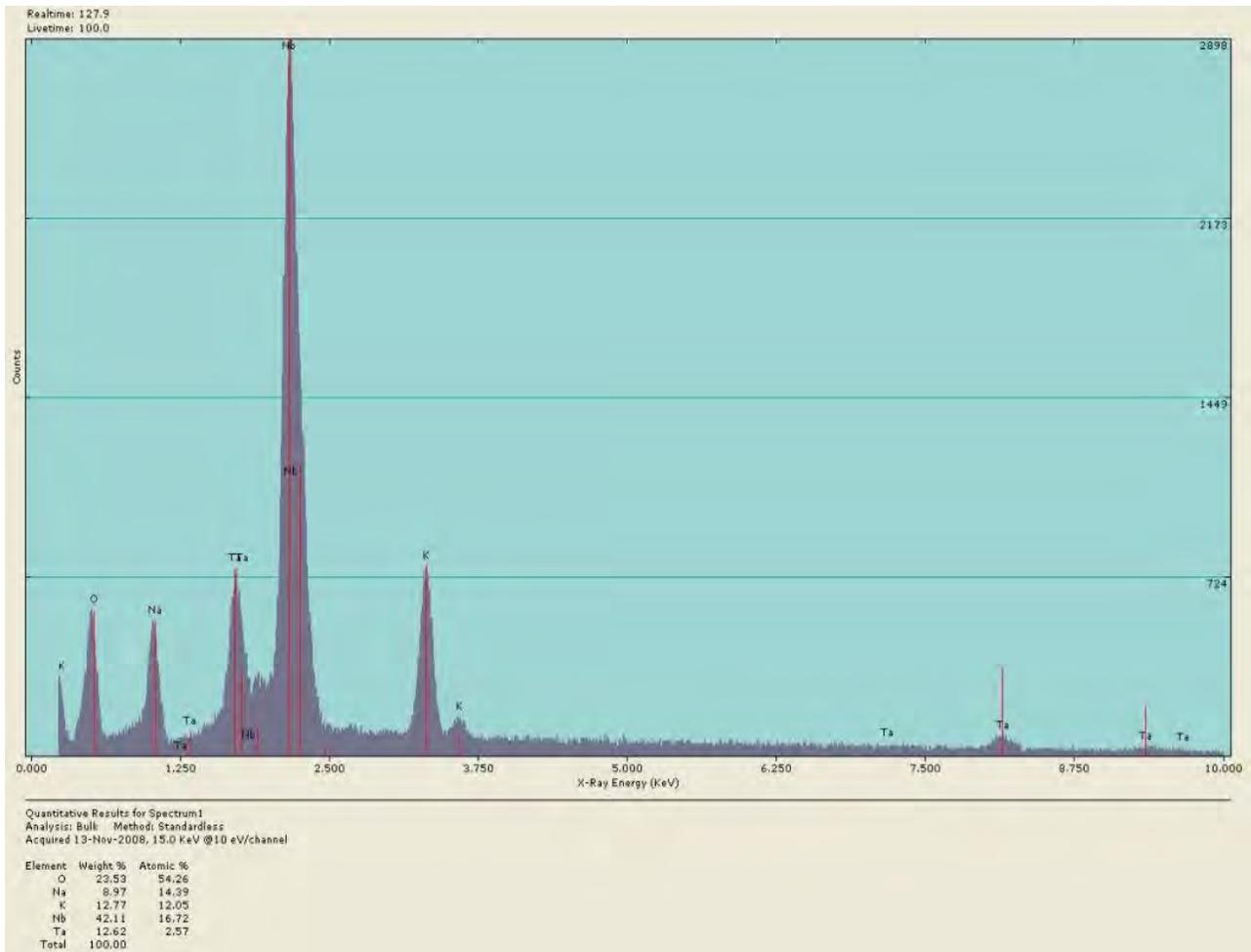


Fig. 25 Espectro EDS para la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$

En el espectro de la figura 25, obtenido mediante EDS, de la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$  podemos apreciar los elementos presentes, el porcentaje en peso de cada uno de ellos, así como el porcentaje atómico. Además de los elementos esperados (O, Nb, K, Na y Ta), no se observa ninguno extra que pudiera indicar la presencia de contaminantes. Tampoco se observa la presencia de carbono en la muestra.

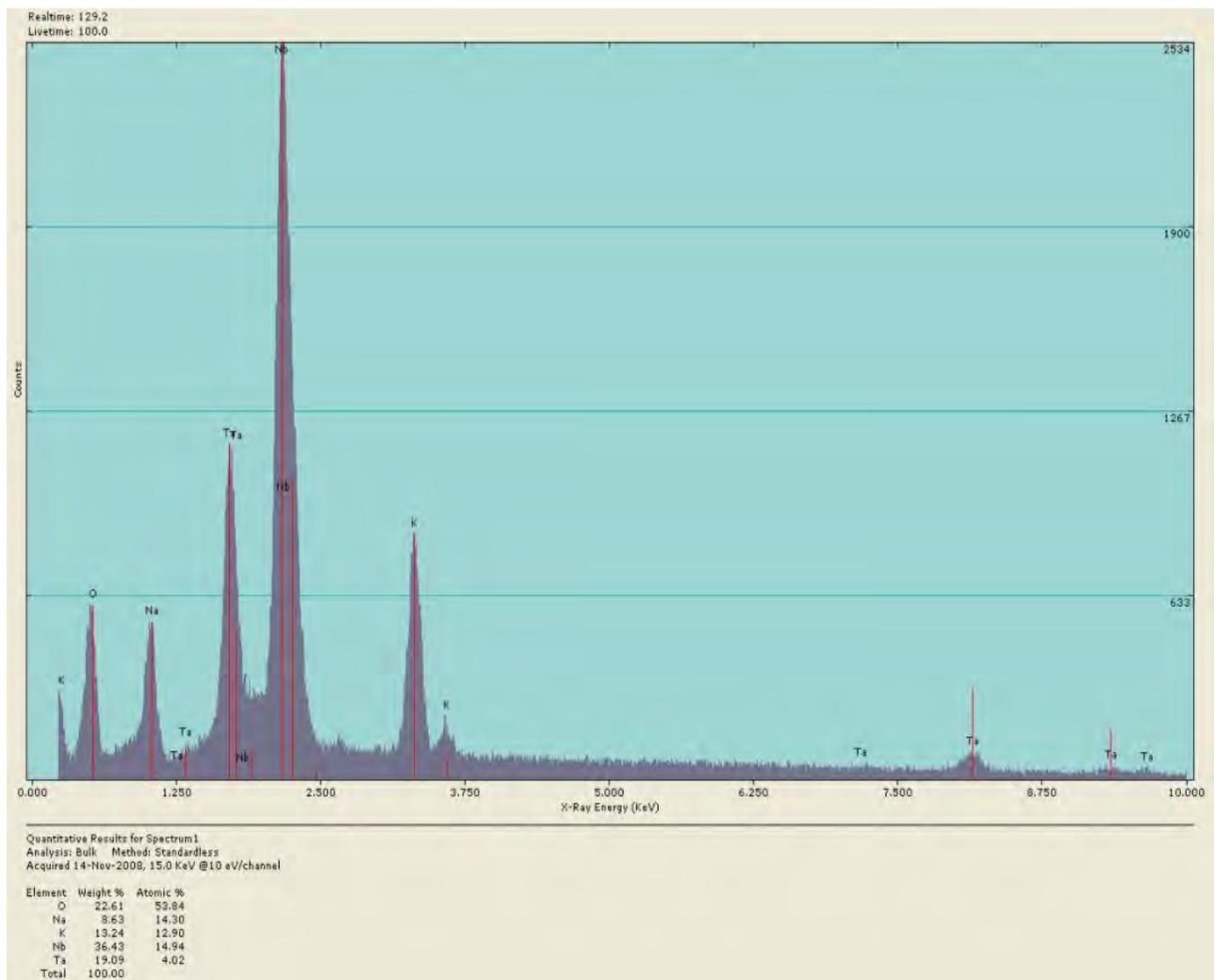


Fig. 26 Espectro EDS para la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$

En el espectro de la figura 26, obtenido mediante EDS, de la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$ . Podemos apreciar que el porcentaje atómico obtenido experimentalmente de los elementos presentes en el sistema es diferente al teórico, como por ejemplo el oxígeno que en el espectro se reporta 53.84%, y el teórico debería ser 60%, esto es debido a que esta técnica es de carácter semicuantitativo y solamente nos da una aproximación.

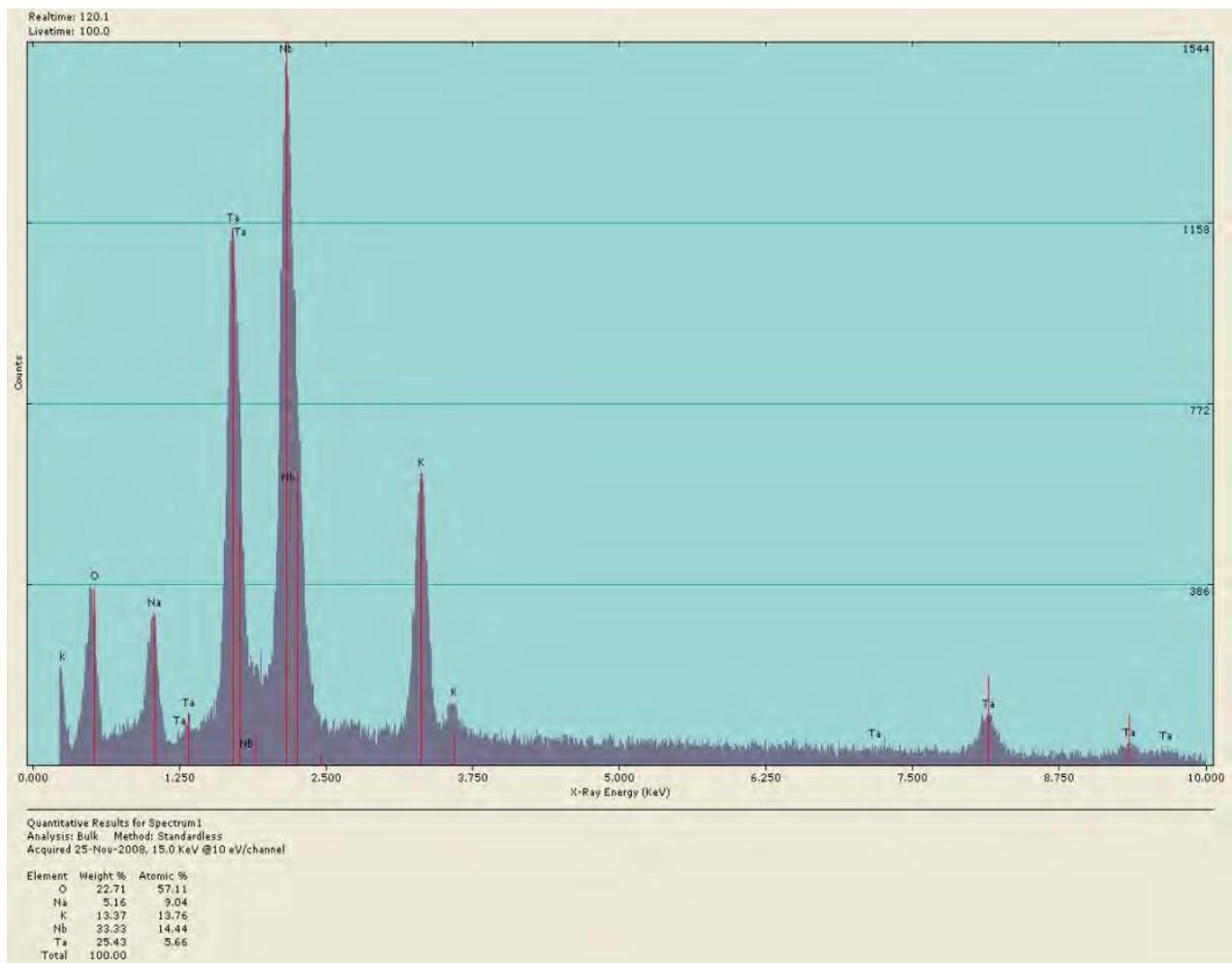


Fig. 27 Espectro EDS para la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3$

La figura 27 nos muestra el espectro de la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3$  obtenido mediante EDS. Podemos apreciar el porcentaje atómico y el porcentaje en peso de cada uno de los elementos que la constituyen. Además de los elementos esperados como son: oxígeno, niobio, sodio, potasio y tantalio el espectro no nos muestra la presencia de elementos extras que pudieran ser algunos contaminantes presentes en el sistema.

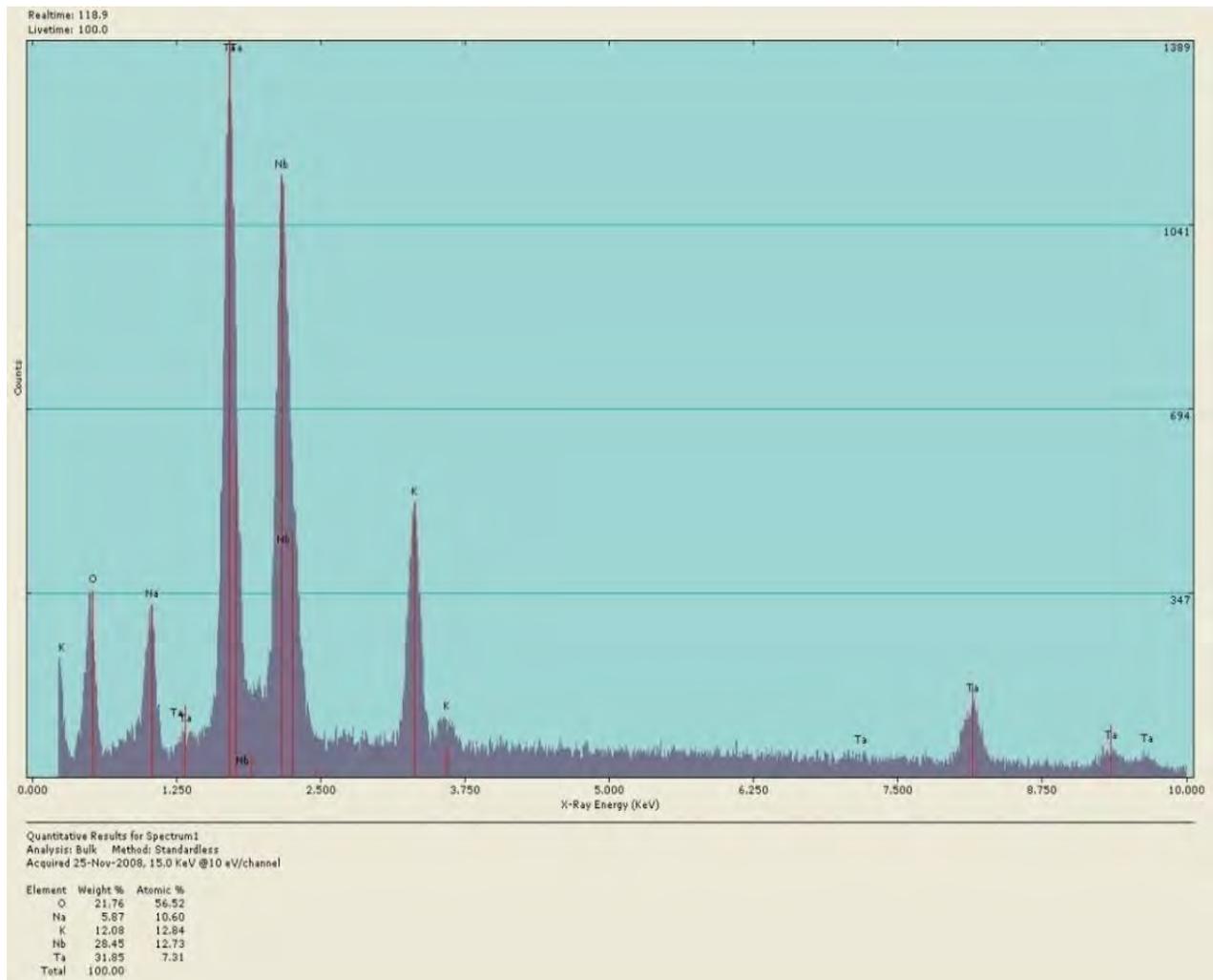


Fig. 28 Espectro EDS para la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3$

La figura 28 nos muestra el espectro de la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3$  obtenido mediante EDS. Podemos apreciar el porcentaje atómico y el porcentaje en peso de cada uno de los elementos que la constituyen. Además de los elementos esperados como son: oxígeno, niobio, sodio, potasio y tantalio el espectro no nos muestra la presencia de elementos extras que pudieran indicar que la muestra se haya contaminado.

## Resultados y Discusión

Para hacer un análisis del comportamiento del porcentaje atómico y porcentaje en peso en función de la concentración de Ta (x) en las muestras, se graficaron los resultados obtenidos mediante esta técnica.

En la siguiente figura se muestran las gráficas obtenidas de porcentaje atómico y porcentaje en peso respecto a la concentración x respectivamente.

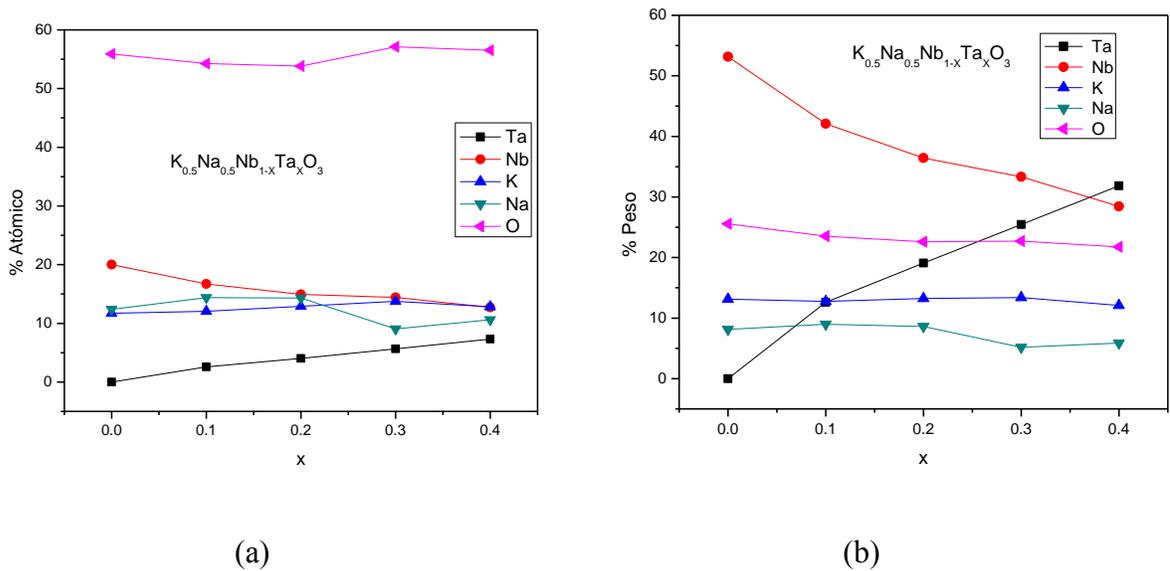


Fig. 29 Gráficas de (a) % atómico y (b) % peso en función de x para la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ .

### 4.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para realizar una inspección morfológica de las cerámicas KNN y KNN dopadas con  $Ta^{+5}$ , se realizaron barridos a cada una de las muestras. Primeramente se mostrarán las micrografías obtenidas a los polvos calcinados a  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  y posteriormente analizaremos las micrografías obtenidas a las cerámicas ya prensadas y sinterizadas a una temperatura de sinterización desde  $1100$  hasta  $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente. La idea es hacer una comparación antes y después del proceso de sinterización, así como analizar cómo es el comportamiento del tamaño de grano antes y después de este proceso.

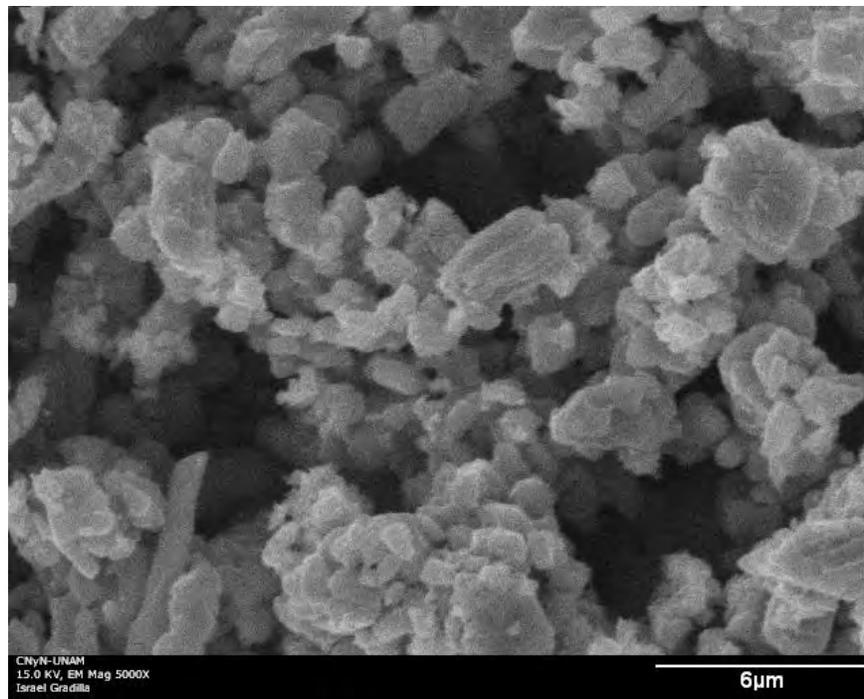


Fig. 30 Micrografías de los polvos de  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  calcinados a una temperatura de  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

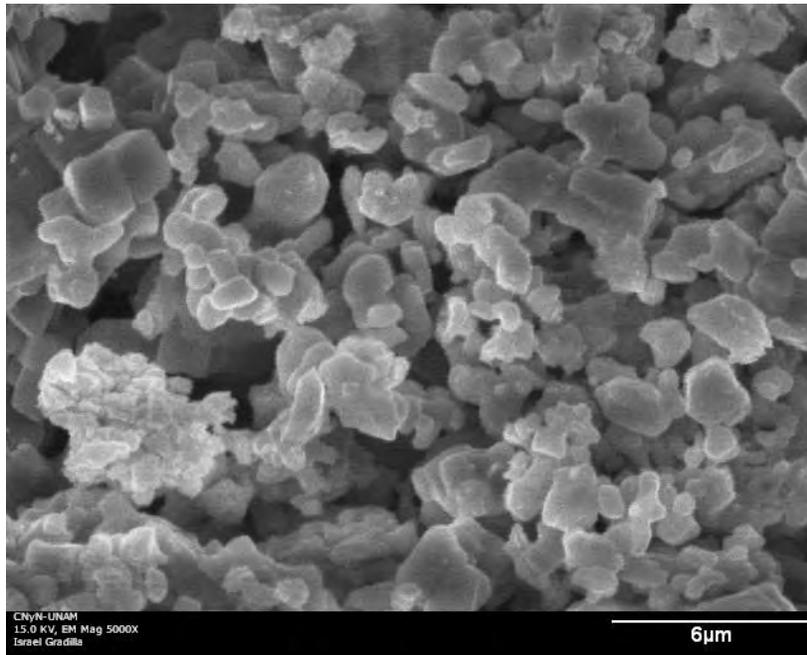


Fig. 31 Micrografías de los polvos de  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$  calcinados a una temperatura de 880 °C.

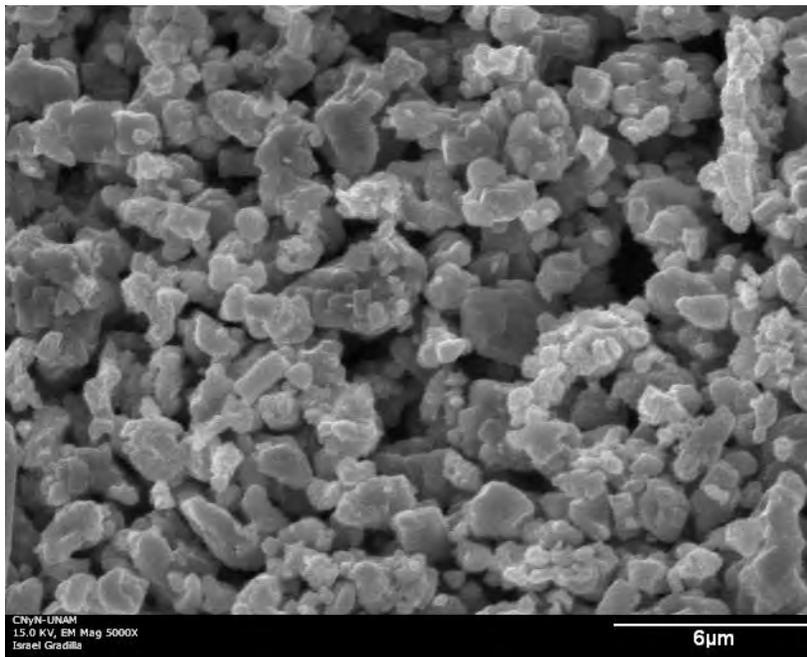


Fig. 32 Micrografías de los polvos de  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$  calcinados a una temperatura de 880 °C.

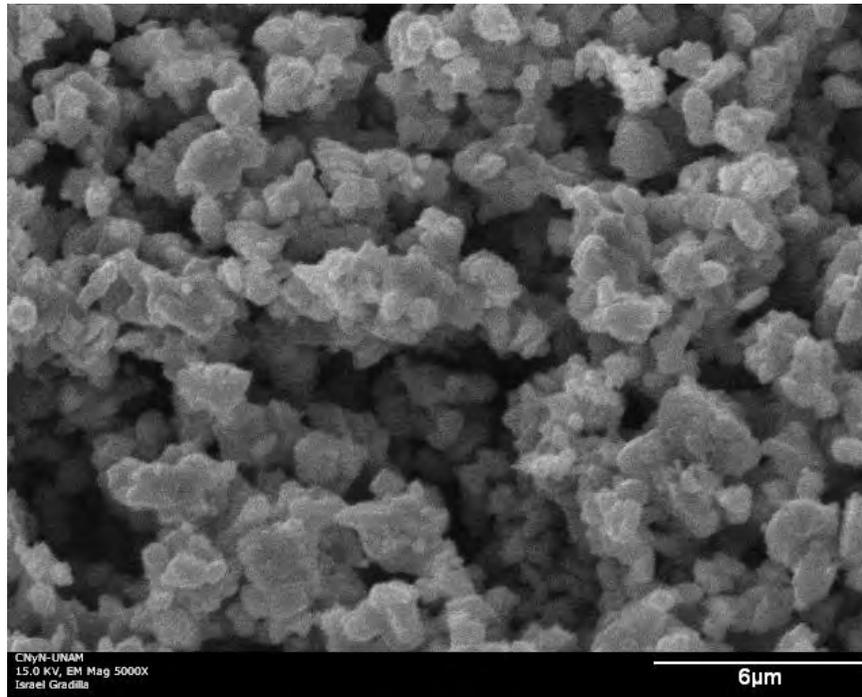


Fig. 33 Micrografías de los polvos de  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3$  calcinados a una temperatura de 880 °C.

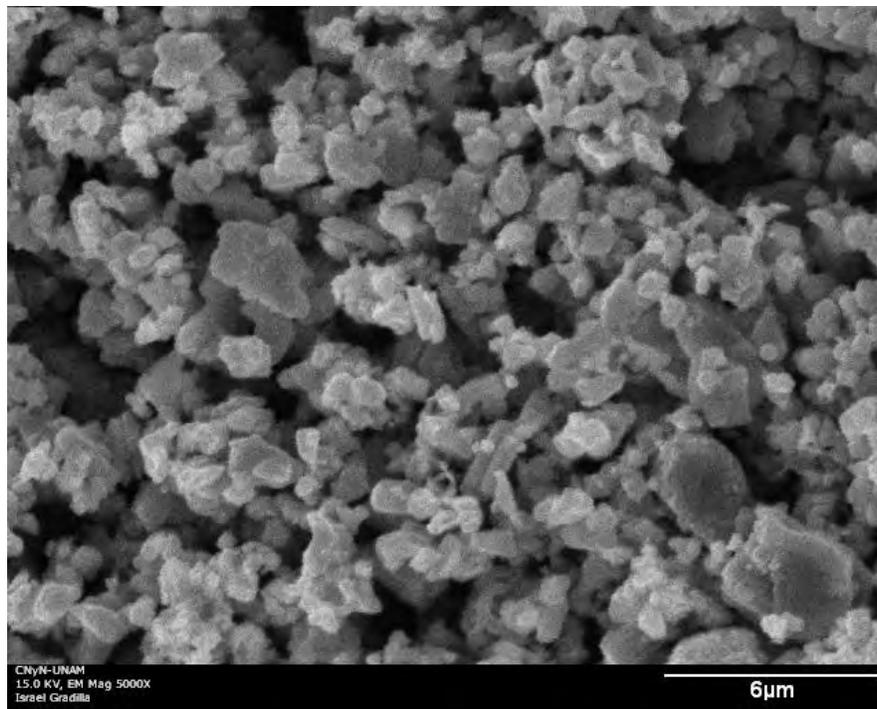


Fig. 34 Micrografías de los polvos de  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3$  calcinados a una temperatura de 880 °C.

## Resultados y Discusión

En las figuras 30 a 34 observamos las Micrografías de los polvos  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ , para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ , respectivamente, calcinados a una temperatura de  $880\text{ }^\circ\text{C}$ . Aquí podemos apreciar que conforme vamos aumentando el porcentaje del dopante ( $Ta^{+5}$ ) en nuestras muestras, el tamaño de grano va disminuyendo.

La figura 35 nos muestra como ejemplo una micrografía obtenida mediante SEM de los polvos calcinados a  $880\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas de la cerámica Ta-KNN-x, para  $x=0.4$  analizada con el programa Scion Image para determinar el tamaño de grano promedio. Así como esta, se midieron cien granos de cada una de las micrografías para todas las composiciones y se graficaron los valores obtenidos para hacer una comparación del comportamiento morfológico del sistema.

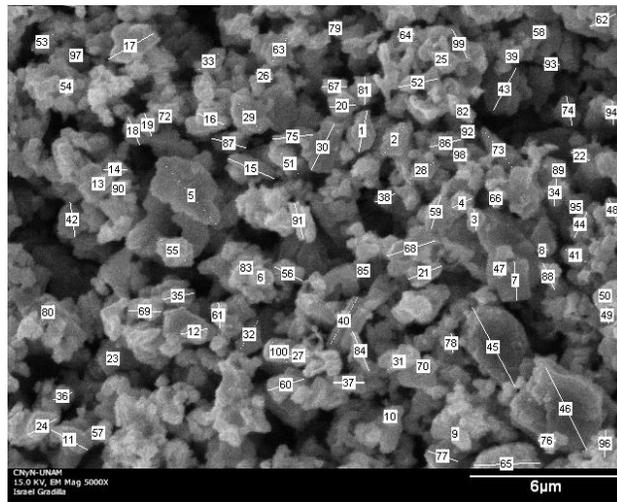


Fig. 35 Micrografía de la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3$  en polvo calcinado a  $880\text{ }^\circ\text{C}$  analizada con el programa Scion Image para determinar el tamaño de grano promedio.

Para hacer una comparación del comportamiento del tamaño de grano en los polvos calcinados a diferentes concentraciones de  $x$  en el sistema Ta-KNN-x, se midieron cien de estos en cada una de las micrografías, los datos que se obtuvieron con el programa Scion Image se graficaron en un histograma y se ajustaron a una gaussiana para tener una medición más confiable (ver figura 36). Posteriormente se graficó el tamaño de grano obtenido para cada una de las muestras en función de  $x$  (ver figura 37).

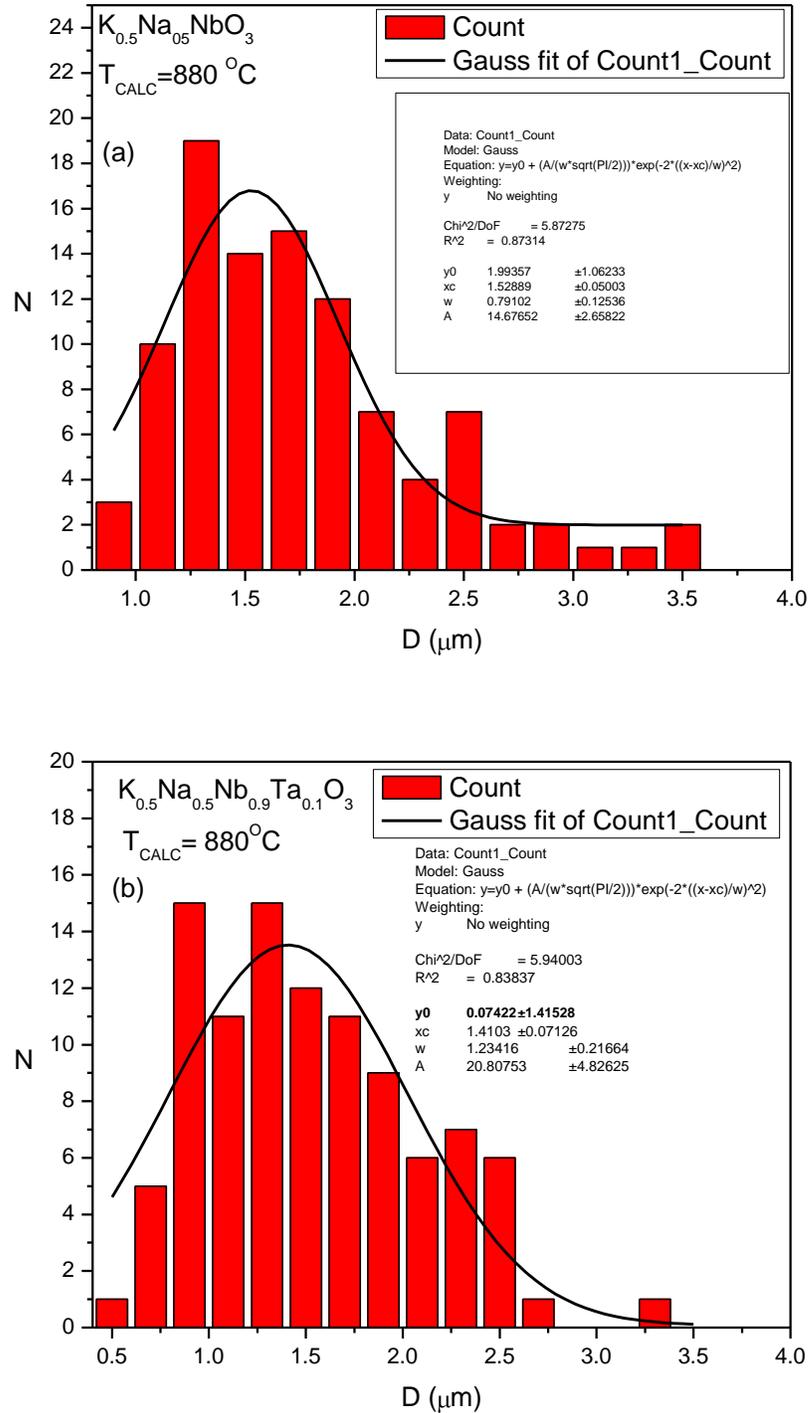


Fig. 36 Histogramas del tamaño de grano promedio para los polvos calcinados del sistema Ta-KNN-x a una temperatura de 880°C. (a) x=0 y (b)x=0.1

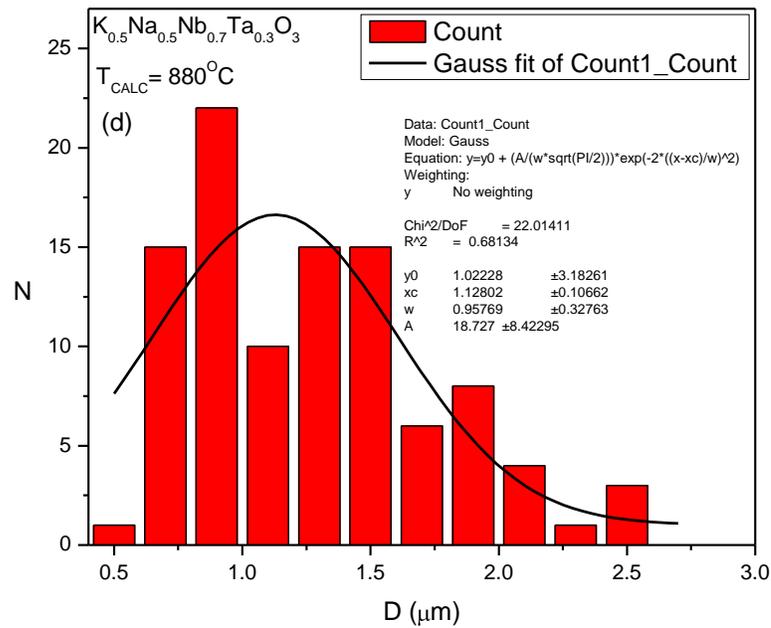
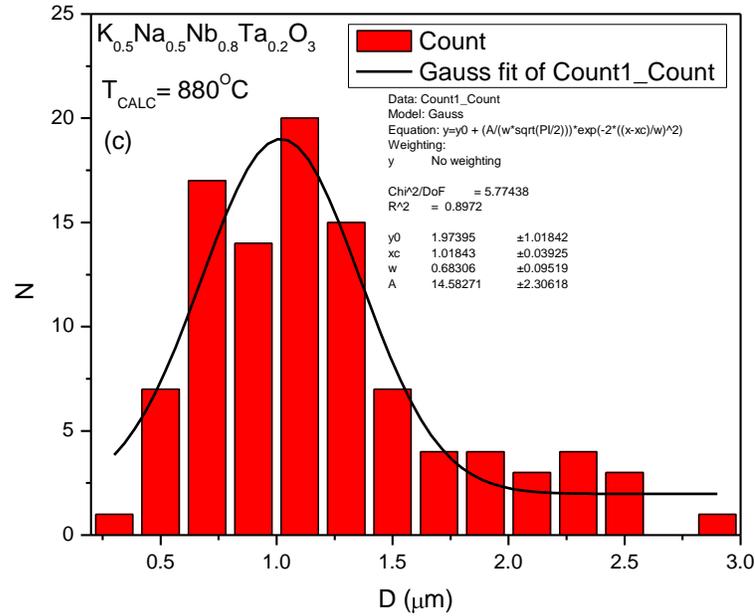


Fig. 36 Histogramas del tamaño de grano promedio para los polvos calcinados del sistema Ta-KNN-x a una temperatura de 880°C. (c) x=0.2 y (d) x=0.3

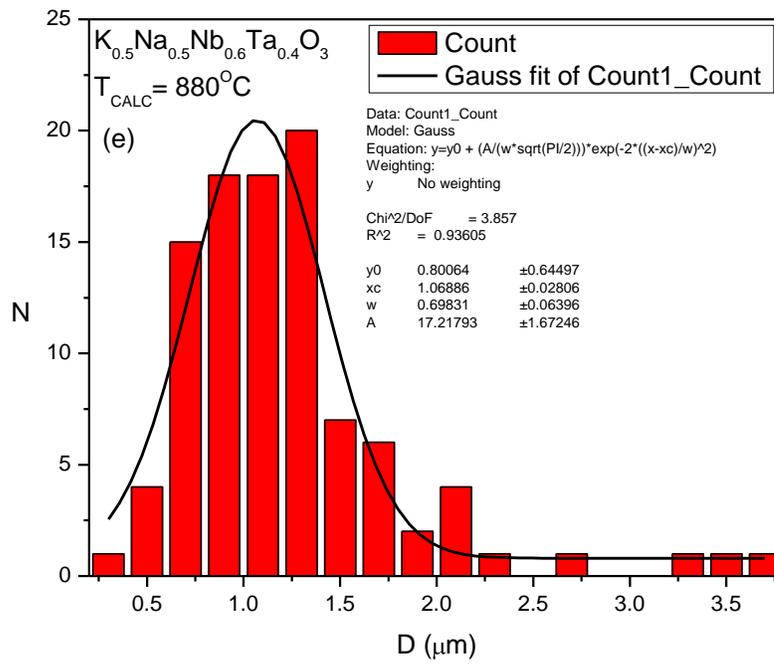


Fig. 36 Histogramas del tamaño de grano promedio para los polvos calcinados del sistema Ta-KNN-x a una temperatura de 880°C. (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.2, (d) x=0.3 y (e) x=0.4.

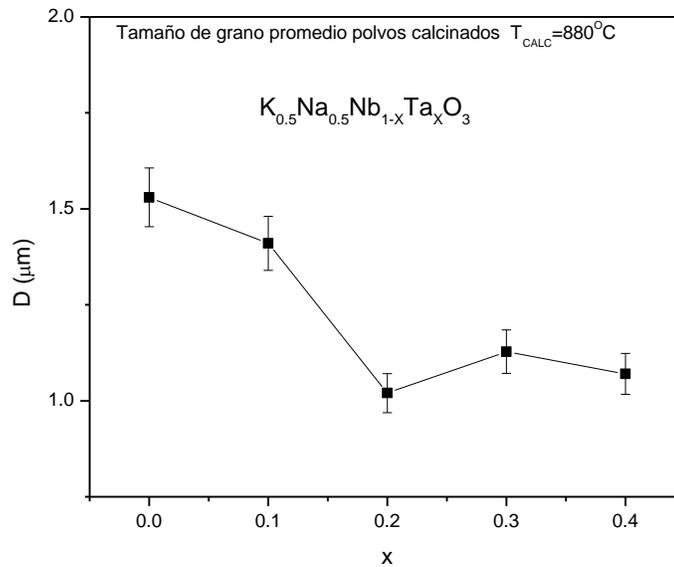


Fig. 37 Tamaño de grano en función de x para polvos calcinados del sistema Ta-KNN-x.

Como podemos apreciar en la figura 37, el tamaño de grano disminuye conforme aumentamos la introducción del Ta<sup>+5</sup> en el sistema Ta-KNN-x, para x=0, 0.1, y 0.2 respectivamente. A partir de x=0.2 el tamaño de grano ya no disminuye y permanece (aproximadamente) constante.

### *Micrografías obtenidas de muestras sinterizadas a una temperatura de 1140 °C.*

A continuación se muestran las micrografías obtenidas de la cerámica Ta-KNN-x para x=0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 después del proceso de sinterización a una temperatura de 1140°C, para poder hacer una comparación del comportamiento del tamaño de grano antes y después de este tratamiento, no se muestra para x=0, ya que a esta temperatura la cerámica se funde.

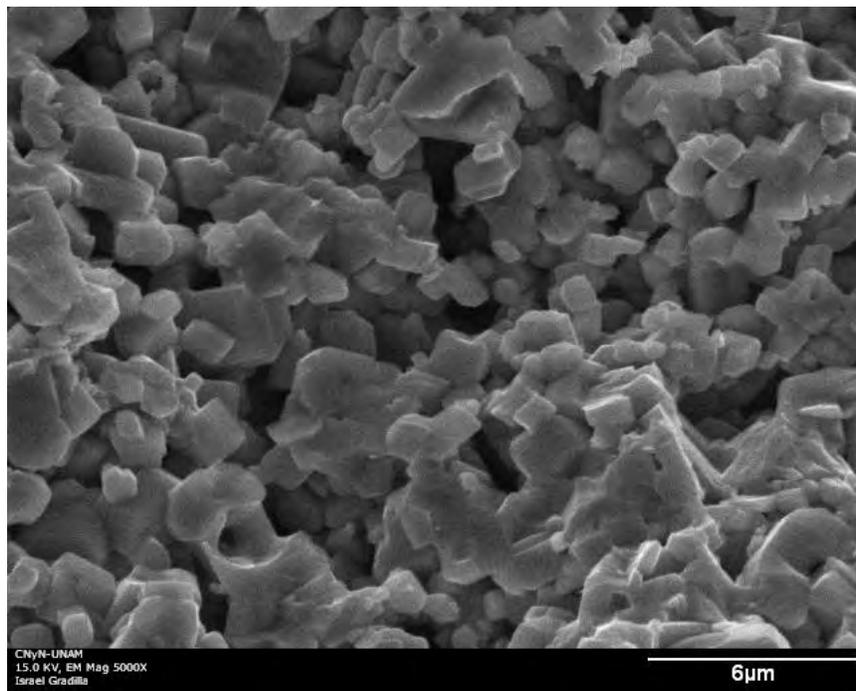


Fig. 38 Micrografía obtenida mediante SEM de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$ ,  $T_s=1140^\circ C$ .

En la figura 38 podemos ver la micrografía obtenida de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$  a una temperatura de sinterización de 1140°C, haciendo una comparación antes y después del proceso podemos apreciar que los granos de la muestra empiezan a tomar forma de plaquetas cuadradas y la porosidad disminuye. El comportamiento es similar para las demás concentraciones de Ta: para x=0.2 comparar figuras 32 y 39, para x=0.3 comparar figuras 33 y 40 y para x=0.4 comparar figuras 34 y 41.

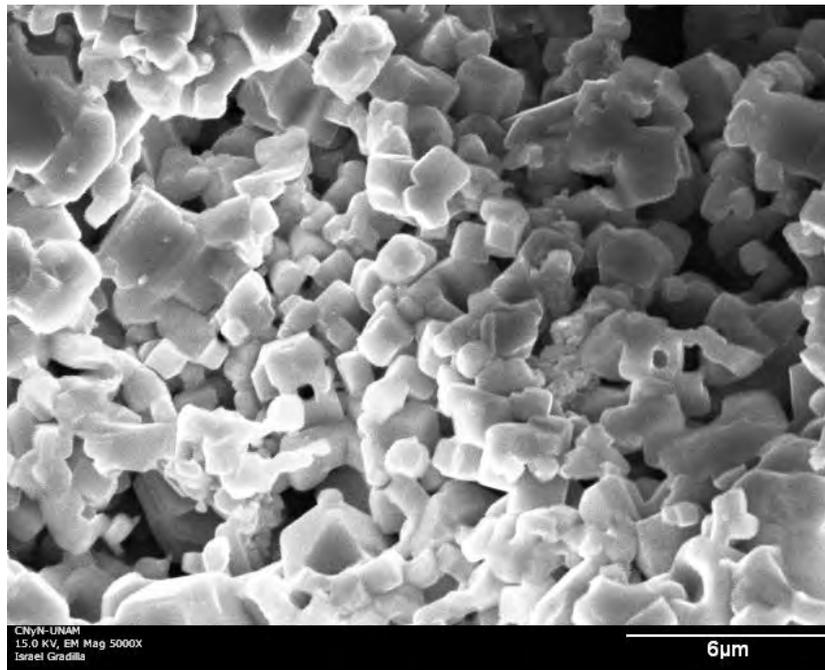


Fig. 39 Micrografía obtenida mediante SEM de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$ ,  $T_s=1140\text{ }^\circ\text{C}$ .

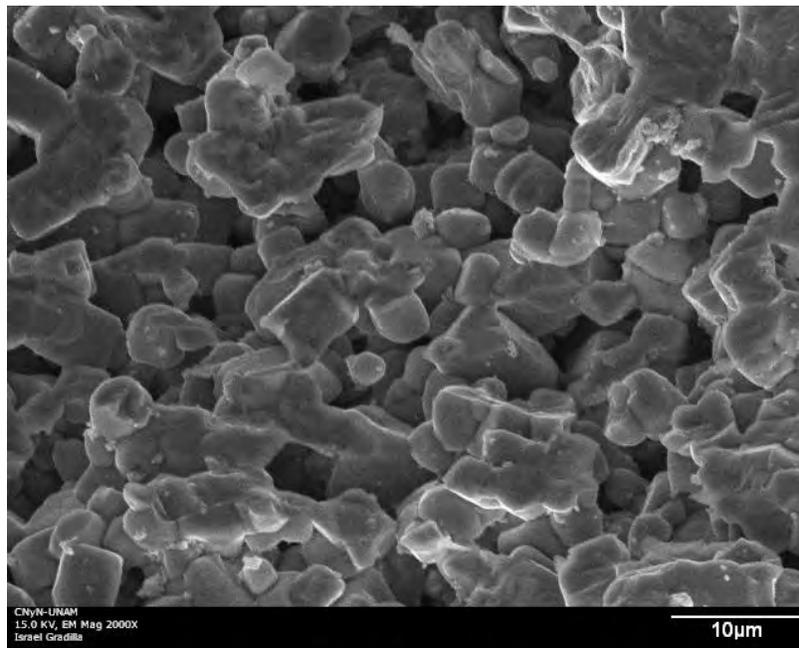


Fig. 40 Micrografía obtenida mediante SEM de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.7}Ta_{0.3}O_3$ ,  $T_s=1140\text{ }^\circ\text{C}$ .

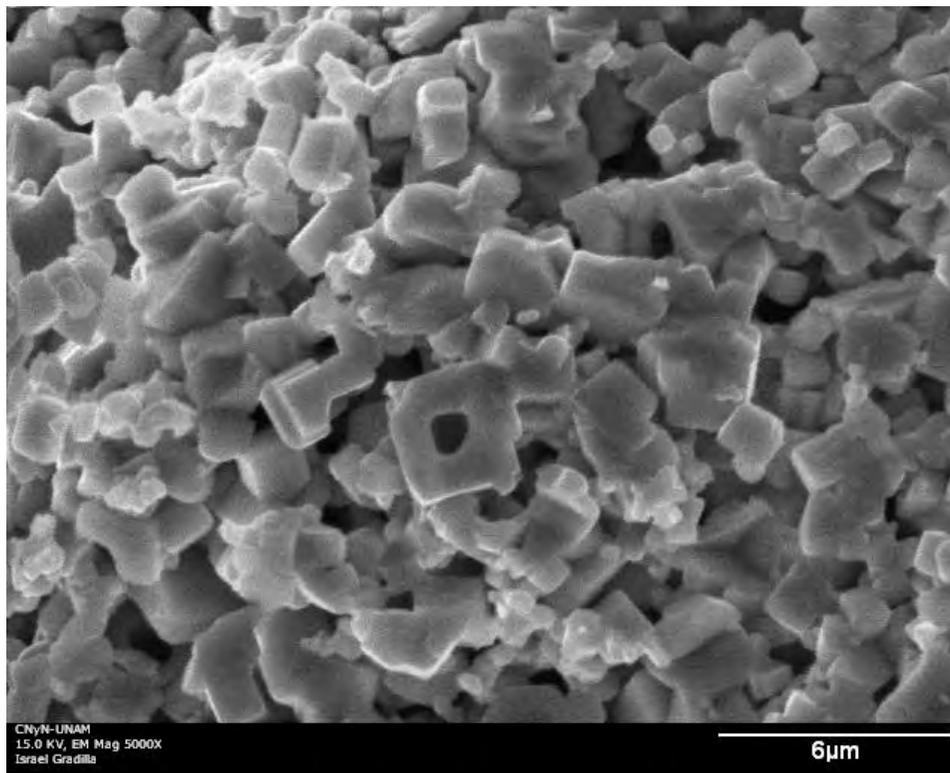


Fig. 41 Micrografía obtenida mediante SEM de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3$ ,  $T_s=1140\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para hacer una comparación del comportamiento del tamaño de grano antes y después del tratamiento de sinterización, se midieron cien granos de cada una de las micrografías de la figura 38 a la 41 con el programa Scion Image. Los datos obtenidos se graficaron en un histograma y se ajustaron a una gaussiana para un valor promedio de  $D$  (ver figura 42).

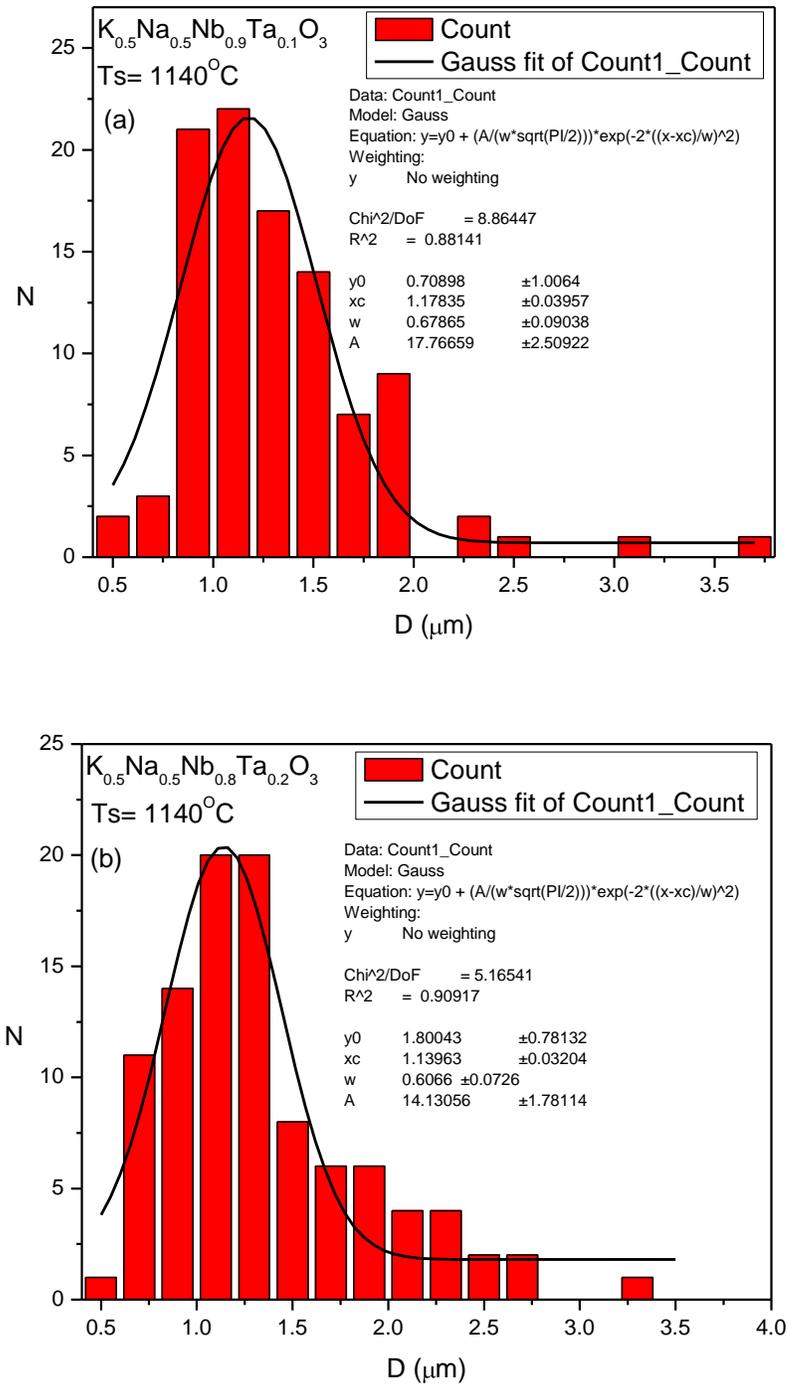


Fig. 42 Histogramas del tamaño de grano promedio para la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  (a)  $x=0.1$  y (b)  $x=0.2$ .  $T_s=1140^\circ C$ .

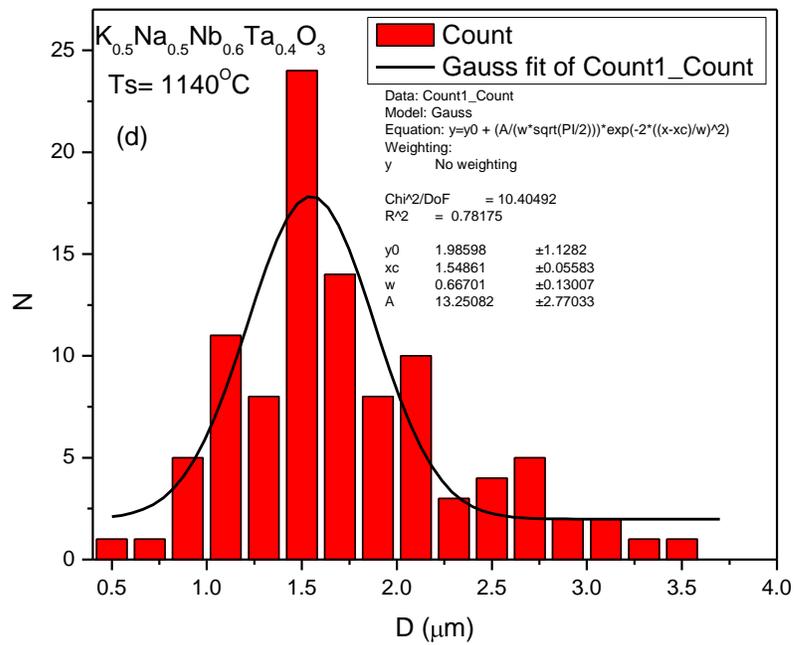
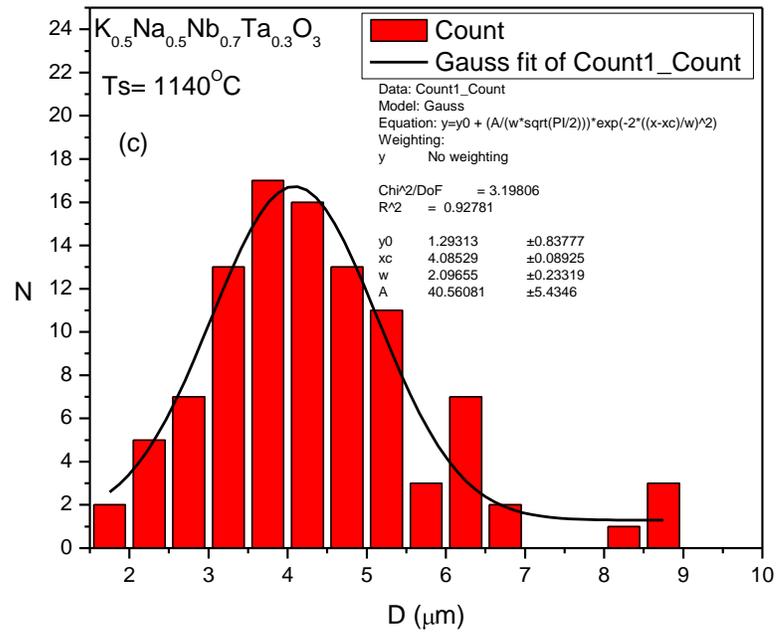


Fig. 42 Histogramas del tamaño de grano promedio para la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  (c)x=0.3 y (d)x=0.4. Ts=1140°C.

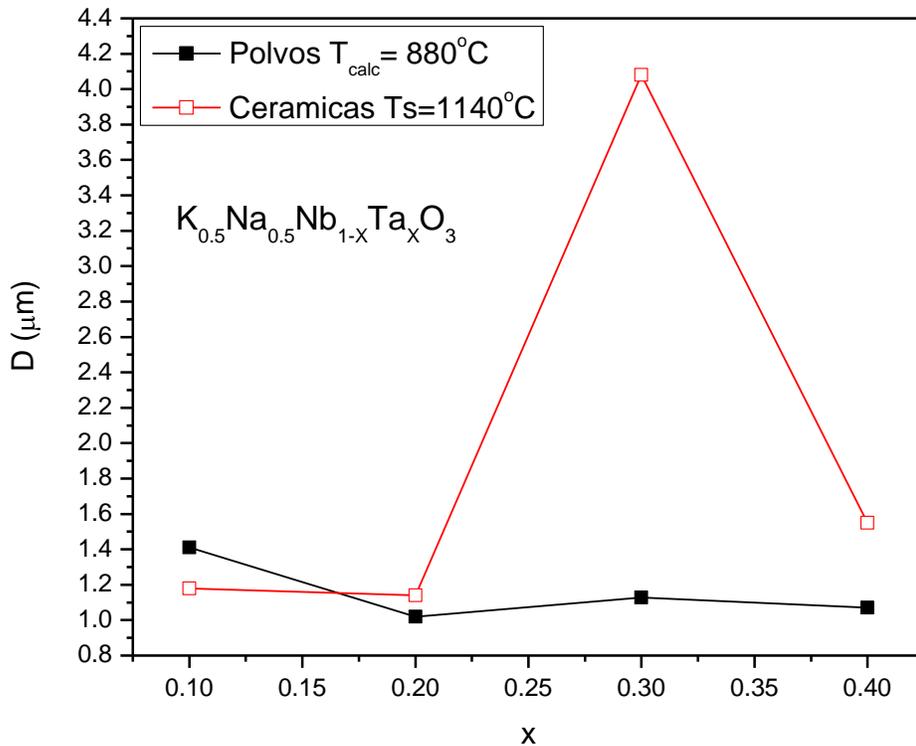


Fig. 43 Gráfica del tamaño de grano promedio de las muestras antes y después del proceso de sinterización.

Graficando el tamaño de grano en función de la concentración de Ta para los polvos calcinados y para las cerámicas sinterizadas se puede observar que el tamaño de grano no cambia significativamente con la sinterización excepto para  $x=0.3$ . Para esta concentración el tamaño de grano aumenta por un factor de 4 para las muestras antes y después del sinterizado.

**4.4 DENSIDADES.**

Se midió la densidad de las muestras utilizando la fórmula conocida de  $\rho = \text{masa/volumen}$ , las muestras se pesaron en una balanza analítica y se les midió el diámetro y el espesor con un vernier y con estos valores se determinó la densidad.

Los resultados obtenidos para cada una de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas se tabularon y posteriormente se graficaron para observar el comportamiento de las cerámicas. En la tabla III podemos ver las densidades obtenidas para los diferentes valores de x en la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  a diferentes temperaturas de sinterización.

Tabla III Densidades de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  Para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3,$  y  $0.4$  a diferentes temperaturas de sinterización.

DENSIDAD (gr/cm <sup>3</sup> )				
%Ta	(Ts=1100 °C)	(Ts=1140 °C)	(Ts=1150 °C)	(Ts=1160 °C)
X=0	4	*	*	*
X=0.1	2.8	4	4.5	3.7
X=0.2	2.9	4.4	4.6	3.9
X=0.3	2.9	3.6	3.8	4.1
X=0.4	2.8	3.4	3.4	3.9

**\* A esta temperatura las muestras fundieron**

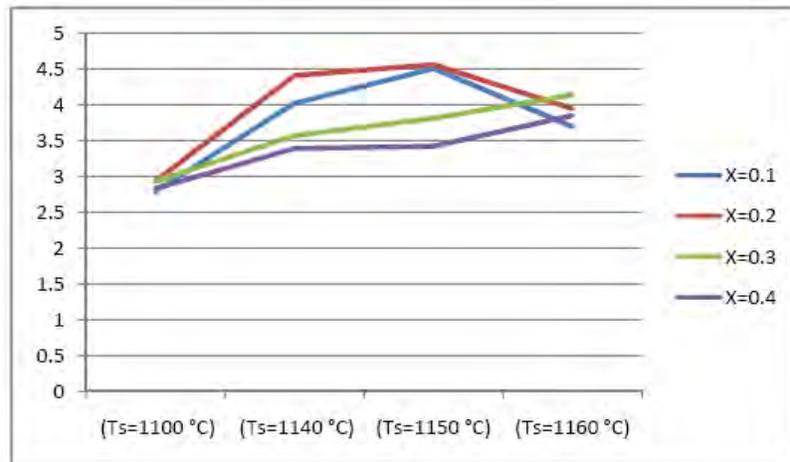


Fig. 44 Gráficas de Densidad en función de la Temperatura de sinterización para los diferentes valores de x en la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$

Como se puede apreciar en la tabla III la densidad mayor se obtuvo para  $x=0.2$ ,  $4.6 \text{ g/cm}^3$  para una temperatura de sinterización de  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para el caso de KNN ( $x=0$ ) tenemos una densidad de  $4 \text{ g/cm}^3$  a una temperatura de sinterización de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , esto es 88% de la densidad teórica, esto es debido a que presenta porosidad, además que la cerámica KNN es conocida por su baja densidad. Esta baja densidad concuerda con los resultados obtenidos por otros autores y nos indica que las muestras presentan una porosidad importante.

Conforme vamos aumentando el valor de x ( $Ta^{+5}$ ) dentro de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  y la temperatura de sinterización, podemos apreciar que la densidad aumenta, esto es debido a las propiedades químicas del dopante  $Ta^{+5}$ , hasta cierta temperatura vemos que la densidad disminuye, por ejemplo para  $x=0.2$  después de  $Ts=1150^\circ\text{C}$  la densidad empieza a disminuir.

#### 4.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

##### 4.5.1 Lazos de histéresis de polarización en función del campo eléctrico

Para determinar le existencia de ferroelectricidad, se midió el lazo de histéresis de las muestras de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x= 0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ . Una vez sinterizadas las pastillas a diferentes temperaturas se le colocaron electrodos de plata en ambas caras y se hornearon hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos para fusionar el electrodo a la muestra; los resultados se muestran a continuación.

En la Fig. 45 se muestran las curvas de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  para el compuesto  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  aplicando los diferentes voltajes máximos.

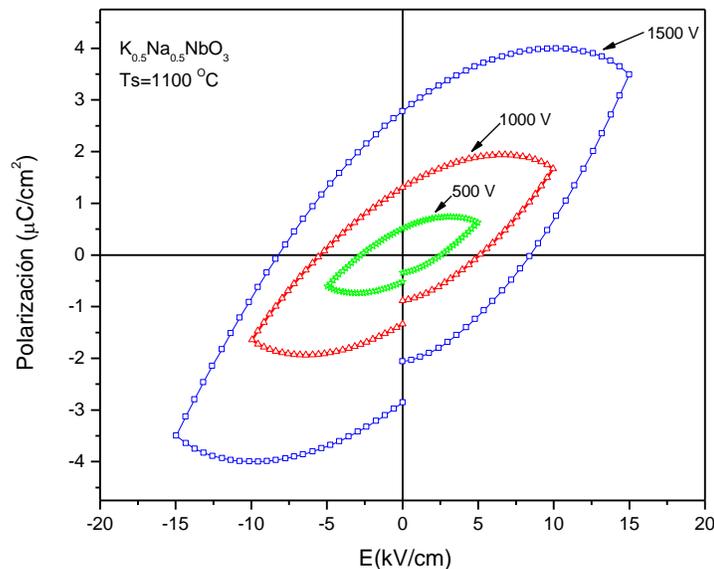


Fig. 45 Curvas de histéresis de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  a diferentes valores de campo máximo aplicado para el compuesto  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  a  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

En las Figura 46 observamos las curvas de histéresis ferroeléctrica de polarización ( $P$ ) en función del campo eléctrico ( $E$ ) aplicado para la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para las diferentes composiciones de  $x$  (0.1, 0.2, 0.3 y 0.4).

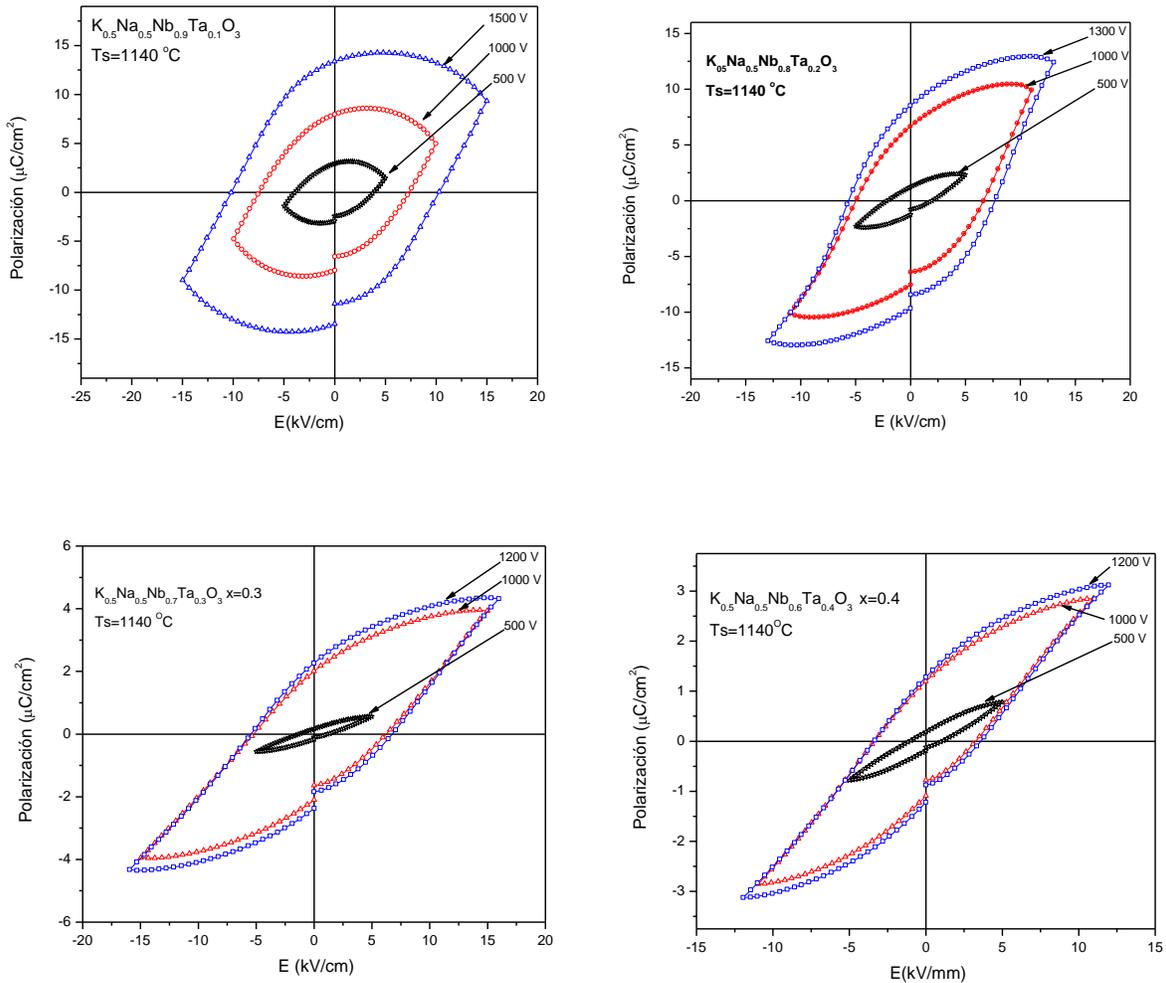


Fig. 46 Curvas de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  a diferentes valores de campo máximo aplicado para el compuesto  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ .  $T_s=1140^\circ\text{C}$ .

Estos lazos de histéresis corresponden a un dieléctrico que muestra grandes pérdidas de corriente.

Haciendo una comparación para de las diferentes composiciones de  $x$  (%Ta) en la muestra, a un mismo voltaje aplicado (1000 V) y para una temperatura de sinterización de  $1140^\circ\text{C}$ , tenemos la siguiente gráfica:

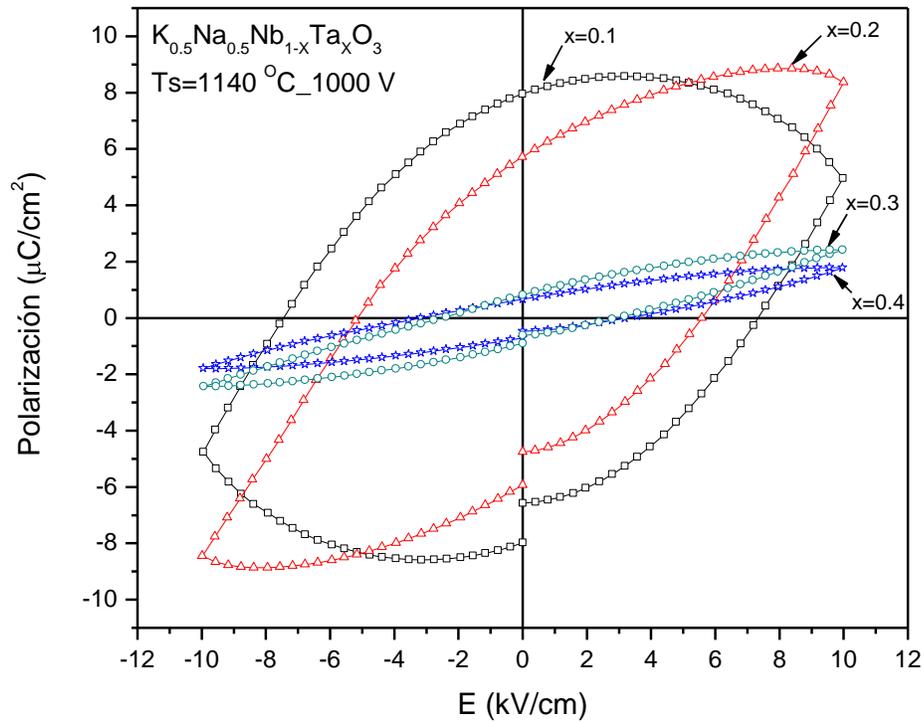


Fig. 47 Curvas de histéresis ferroeléctrica de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  a un mismo valor de campo máximo aplicado para el compuesto  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  para  $x=0.1$ ,  $0.2$ ,  $0.3$  y  $0.4$ , respectivamente, para  $T_s=1140^\circ\text{C}$ .

La figura 47 nos muestra las curvas de histéresis para todas las composiciones de  $x$  ( $0.1$ ,  $0.2$ ,  $0.3$  y  $0.4$ ) a una temperatura de sinterización de  $1140^\circ\text{C}$  para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , podemos apreciar como disminuye el campo coercitivo ( $E_C$ ) y la polarización remanente ( $P_r$ ) conforme vamos aumentando la introducción de  $\text{Ta}^{+5}$  en nuestro sistema, esto nos indica que nuestras muestras pasan de ser una cerámica piezoeléctrica dura a una cerámica piezoeléctrica blanda, como nos muestran las figuras 48 y 49 de campo coercitivo y polarización remanente en función de la composición  $x$  (%Ta). Nótese que hay un cambio drástico a partir de  $x=0.3$ .

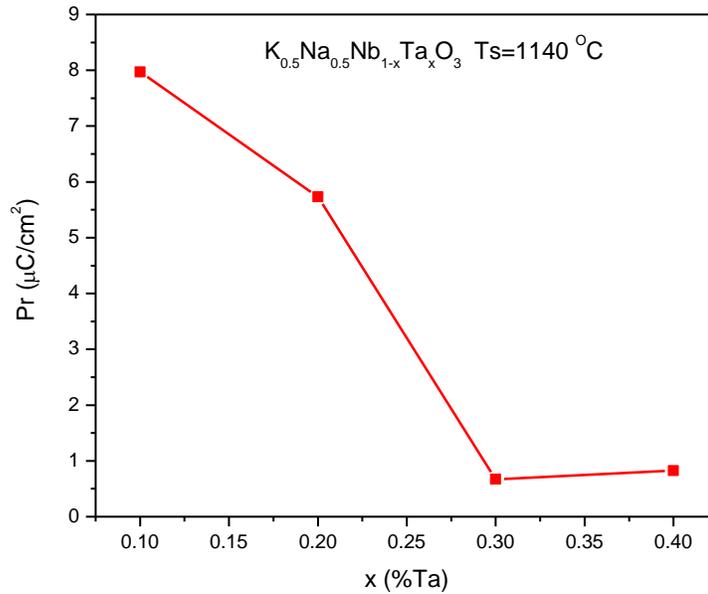


Fig. 48 Polarización remanente en función de  $x$  para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  respectivamente,  $T_s=1140^\circ\text{C}$ .

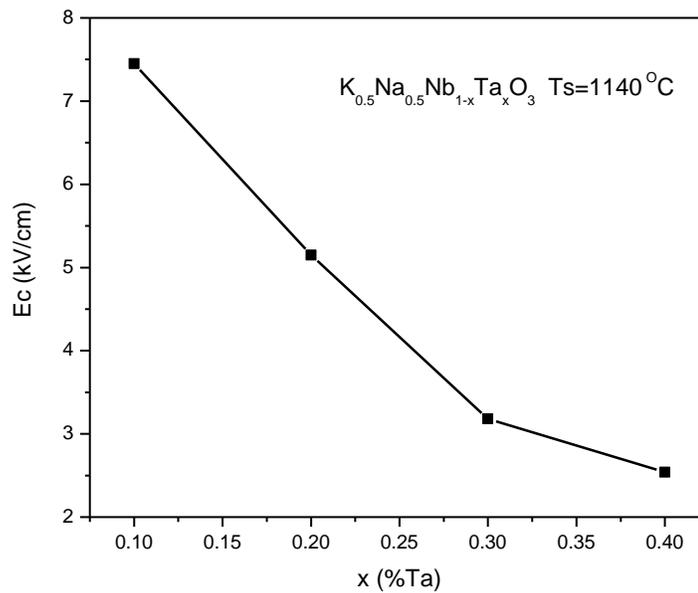


Fig. 49 Campo coercitivo en función de  $x$  para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  respectivamente para  $T_s=1140^\circ\text{C}$ .

Curvas de histéresis para la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  a Temperatura de Sinterización  $T_s=1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

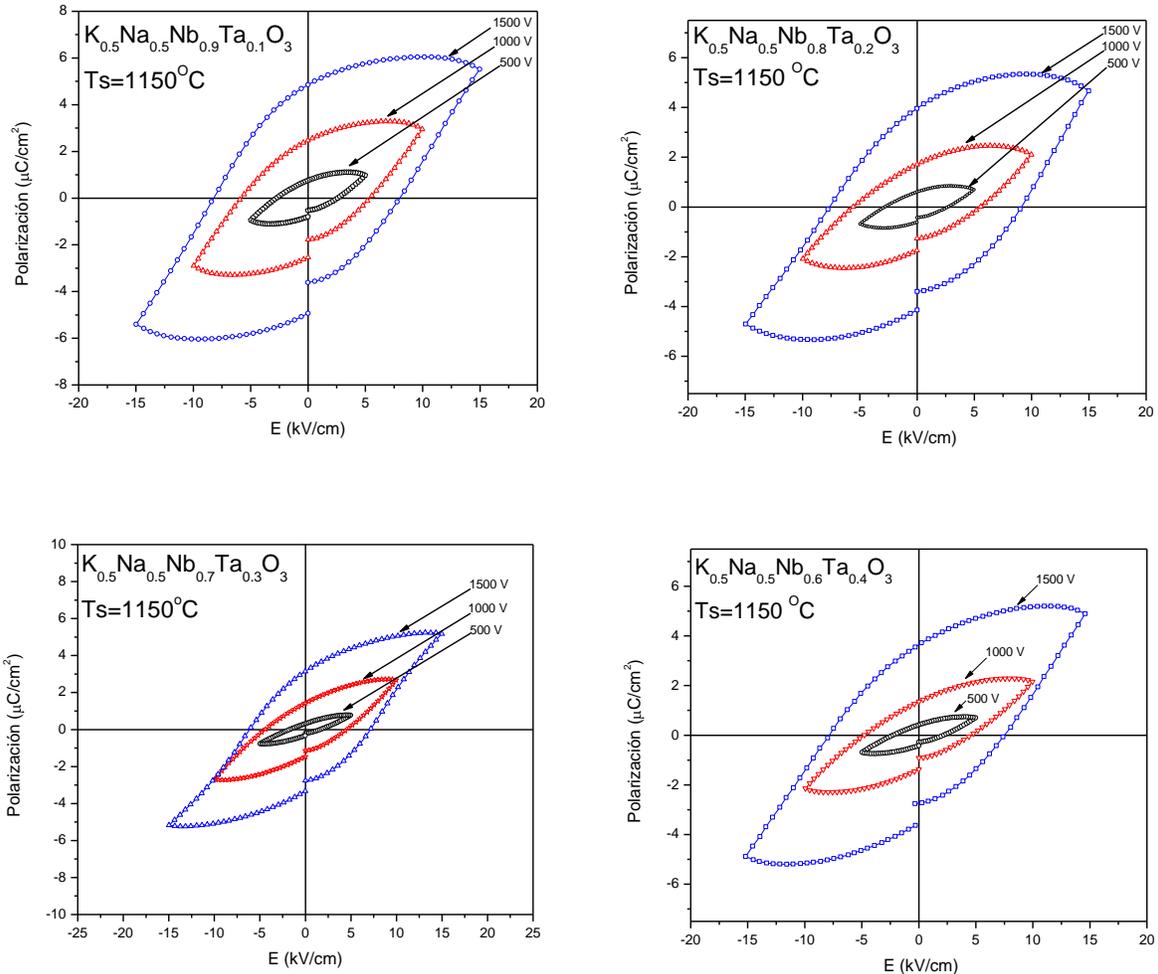


Fig. 50 Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores de campo máximo aplicado para el compuesto  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  a  $T_s=1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para determinar el comportamiento de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para los diferentes valores de  $x$  (0.1, 0.2, 0.3 y 0.4) y a una temperatura de sinterización de  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  a un mismo voltaje aplicado (1000 V), en la figura 51 observamos la gráfica de histéresis ferroeléctrica de polarización (P) en función de campo eléctrico (E).

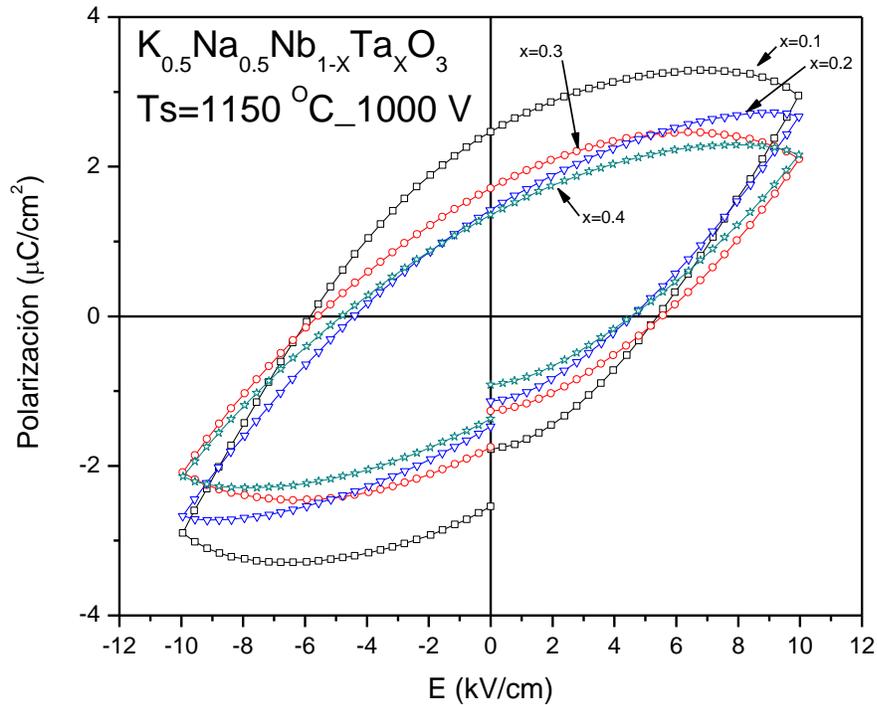


Fig. 51 Curvas de histéresis de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  a un mismo valor de campo máximo aplicado para el compuesto  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ , respectivamente, para  $T_s=1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

La figura 51 nos muestra las curvas de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  a diferentes valores de campo máximo aplicado para el compuesto  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ , respectivamente, para  $T_s=1150\text{ }^\circ\text{C}$ , como podemos apreciar al igual que para el análisis que se hizo para una temperatura de sinterización de  $1140\text{ }^\circ\text{C}$ , nuestras muestras pasan de ser una cerámica piezoeléctrica dura a una cerámica piezoeléctrica blanda para esta temperatura. En las figuras 52 y 53 vemos las curvas obtenidas una vez que graficamos polarización remanente y campo coercitivo en función de la composición  $x$ .

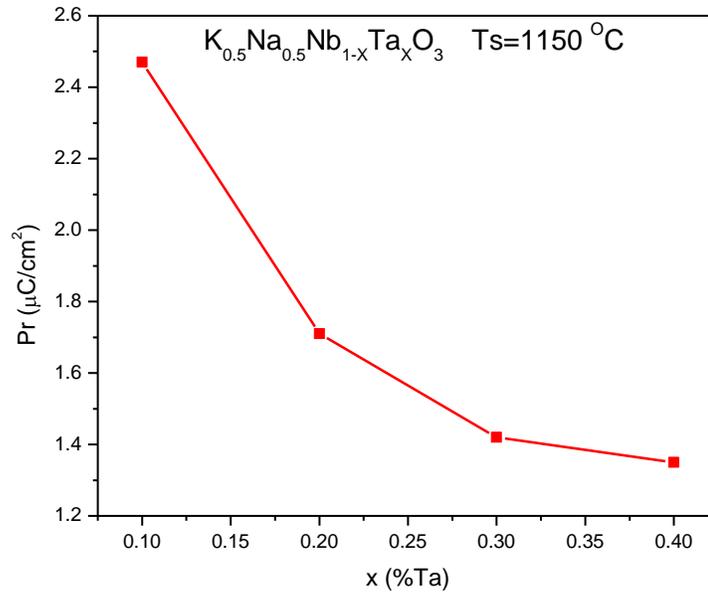


Fig. 52 Polarización remanente en función de x para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  para los valores de  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  respectivamente para  $T_s=1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

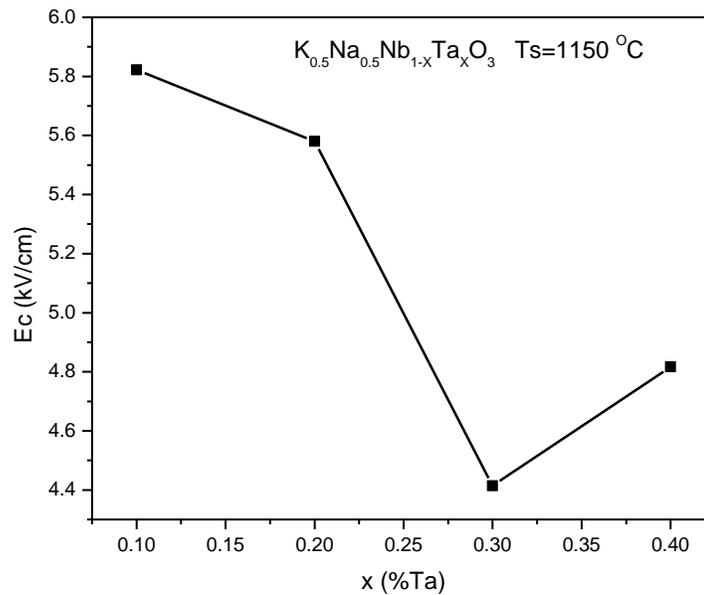


Fig. 53 Campo coercitivo en función de x para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  para los valores de  $x=0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  respectivamente para  $T_s=1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.6 PERMITIVIDAD RELATIVA Y PÉRDIDAS.

##### 4.6.1 Permittividad relativa y pérdidas como función de la temperatura.

Una de las características principales de los materiales ferroeléctricos es la dependencia de la permitividad con el campo eléctrico aplicado y, a su vez, los marcados cambios que sufre este parámetro cuando la temperatura se acerca a la transición en el material.

La variación en el corrimiento de la temperatura de transición depende directamente de la inclusión de impurezas [34]. La disminución de la temperatura de transición al aumentar la concentración de impurezas catiónicas parece estar asociada al incremento de desorden catiónico en la estructura, ya que dos tipos de cationes diferentes van a ocupar un sitio cristalográfico equivalente (los sitios B de la estructura perovskita) de manera aleatoria. Los defectos producidos por este fenómeno debilitan la naturaleza de largo alcance de las interacciones dipolares, reduciendo la estabilidad de la fase ferroeléctrica. De esta forma disminuye la barrera de potencial y con ello la energía térmica necesaria para eliminar la ferroelectricidad en el material, siendo menor la temperatura de transición promedio hacia el estado no polar o paraeléctrico. Por tanto una de las pruebas más importantes para justificar la introducción de un dopante en el sistema es el seguimiento del cambio o corrimiento de la temperatura de transición.

Con el fin de observar el efecto de la introducción del dopante  $Ta^{+5}$  en el sistema KNN, se realizaron medidas de permitividad y pérdidas dieléctricas a diferentes frecuencias.

A continuación se muestran la permitividad relativa y pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) obtenidas experimentalmente de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ , respectivamente.

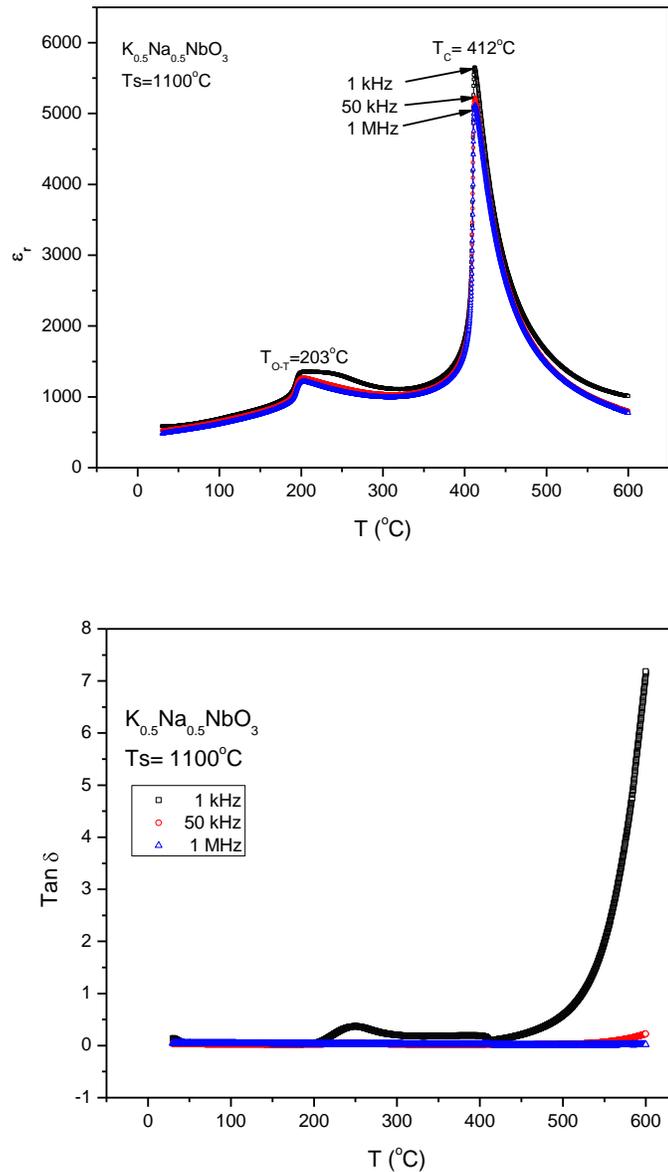


Fig. 54 Permitividad relativa y pérdidas como función de la temperatura de  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  a diferentes frecuencias.

Como podemos observar en la figura 54 la permitividad relativa del  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  sinterizado a  $1100^\circ C$  en función de la temperatura, se tienen dos transiciones de fase. La primera transición es de fase ortorrómbica a tetragonal y se presenta a una temperatura de  $T_{O-T} = 203^\circ C$ , la segunda transición presente es de fase tetragonal a cúbica a una temperatura de Curie de  $T_c = 412^\circ C$ . Coincidiendo con lo reportado por Dunmin *et al.* [2]

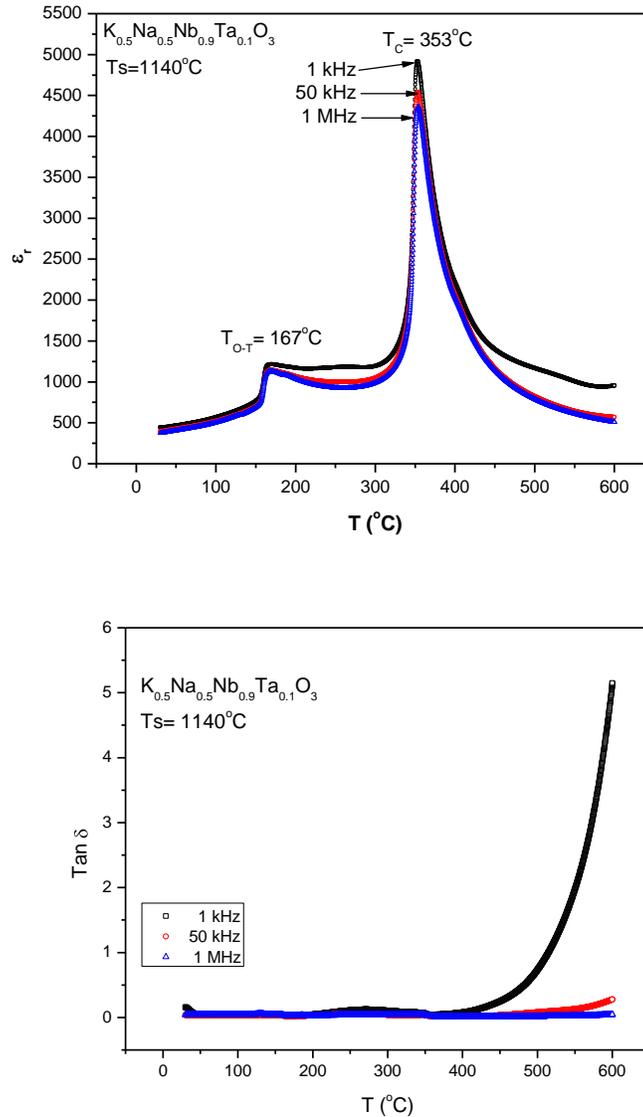


Fig. 55 Permitividad relativa y pérdidas en función de la temperatura de la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  para  $x=0.1$  a diferentes frecuencias.

En la figura 55 podemos observar el comportamiento de  $\epsilon_r$  y  $\tan \delta$  en función de la Temperatura para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  con  $x=0.1$  de  $\text{Ta}^{+5}$  como dopante. El efecto del dopante es evidente ya que  $T_{O-T}$  disminuyó de  $203^{\circ}\text{C}$  para la muestra sin dopar a  $167^{\circ}\text{C}$  para la muestra dopada con  $x=0.1$ . Lo mismo sucedió para la  $T_C$ , la cual disminuyó desde  $412^{\circ}\text{C}$  hasta  $353^{\circ}\text{C}$  después de la introducción de Ta.

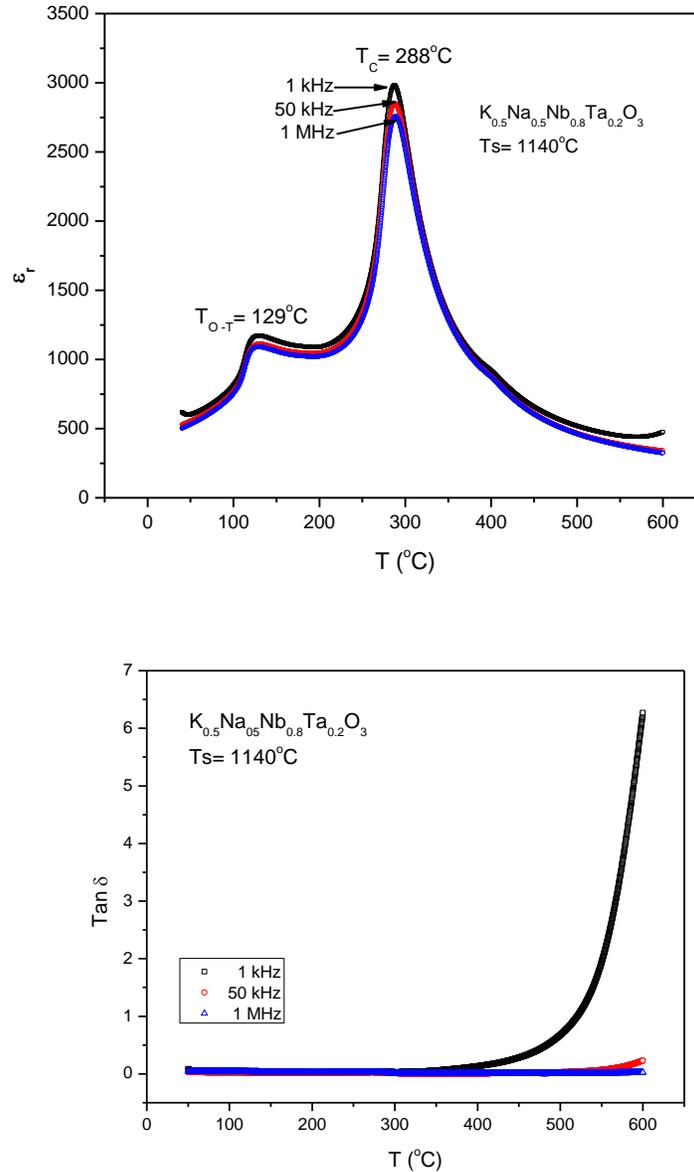


Fig. 56. Permittividad relativa en función de la temperatura de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.2$  a diferentes frecuencias.

Las figuras 56, 57 y 58 muestran que las temperaturas de transición continúan disminuyendo conforme se aumenta la concentración del  $Ta^{+5}$  en las muestras. Inclusive la transición de la fase ortorrómbica a tetragonal es más suave conforme aumenta  $x$ , tanto que a partir de  $x=0.3$  no es tan sencillo identificar la temperatura de transición como lo es a menores concentraciones.

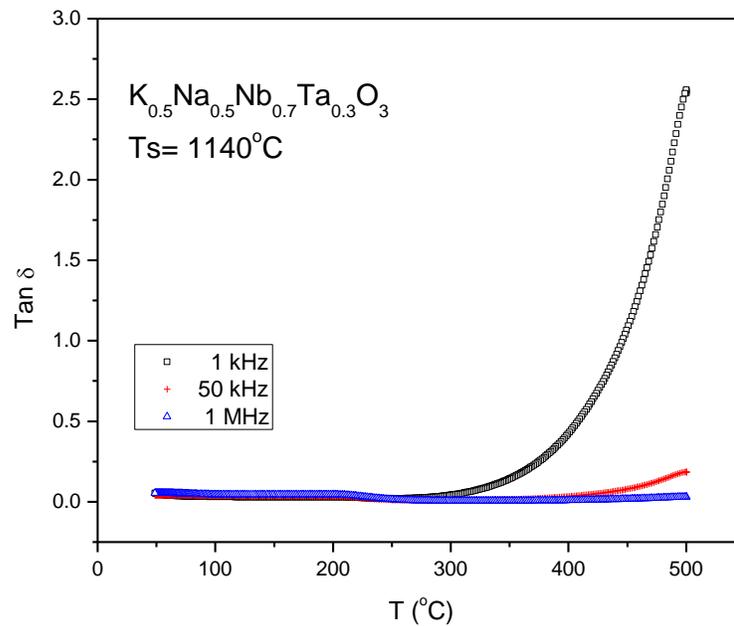
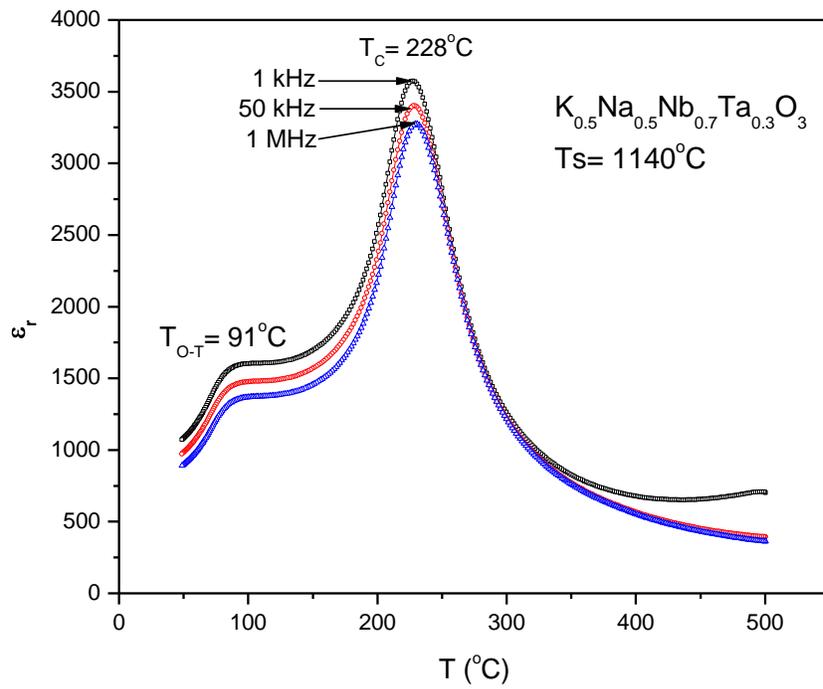


Fig. 57 Permittividad relativa en función de la temperatura de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.3$  para diferentes frecuencias.

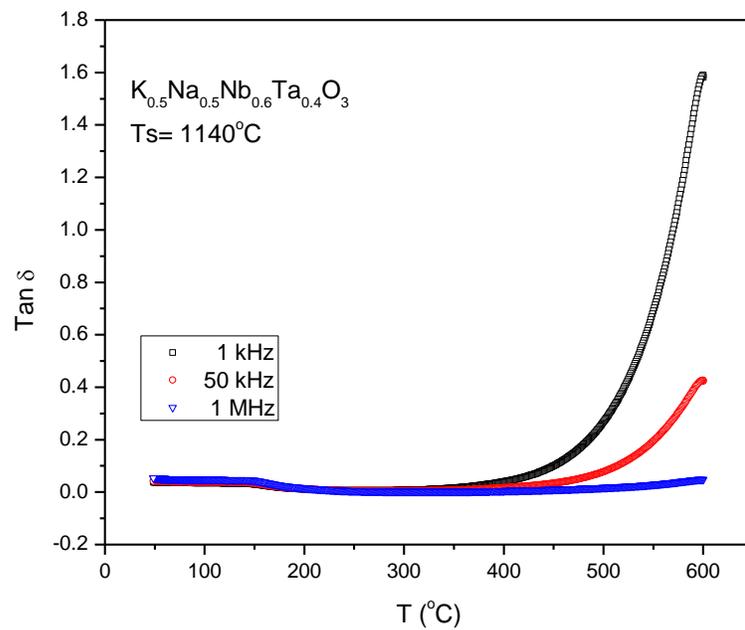
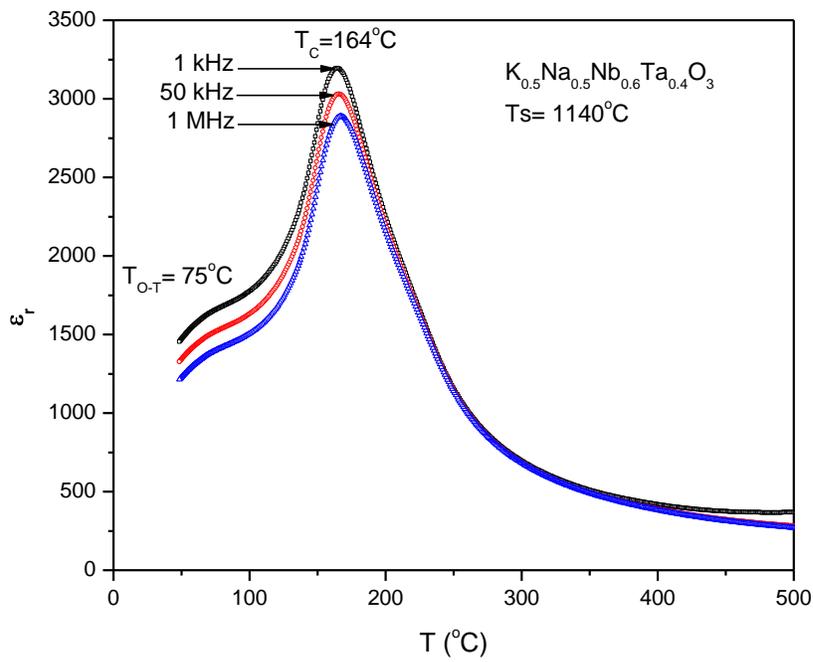


Fig. 58. Permittividad en función de la temperatura de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  para  $x=0.4$  para diferentes frecuencias.

Existe un corrimiento en la temperatura de transición conforme vamos aumentando la introducción del dopante a la estructura KNN. Este es un resultado esperado, como se mencionó anteriormente, debido al desorden catiónico en la estructura.

### 4.6.2 Grado de difusividad en la transición de fase.

#### Gráficas de $\text{Ln}(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ en función de $\text{Ln}(T - T_m)$ a 100 kHz.

La difusividad en la transición de fase puede ser determinada con la ley de Curie-Weiss modificada  $(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m) = C^{-1}(T - T_m)^\gamma$ , donde  $\varepsilon_m$  es el valor máximo de la permitividad relativa a la temperatura de transición de fase  $T_m$ ,  $\gamma$  es el grado de difusión y  $C$  es la constante de Curie.  $\gamma$  puede tener un rango de valores de 1 para un ferroeléctrico normal y 2 para un ferroeléctrico relajador ideal.

A continuación se muestran las gráficas de  $\text{Ln}(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$  en función de  $\text{Ln}(T - T_m)$  de los datos obtenidos experimentalmente y se les hizo un ajuste lineal para determinar el valor de  $\gamma$ .

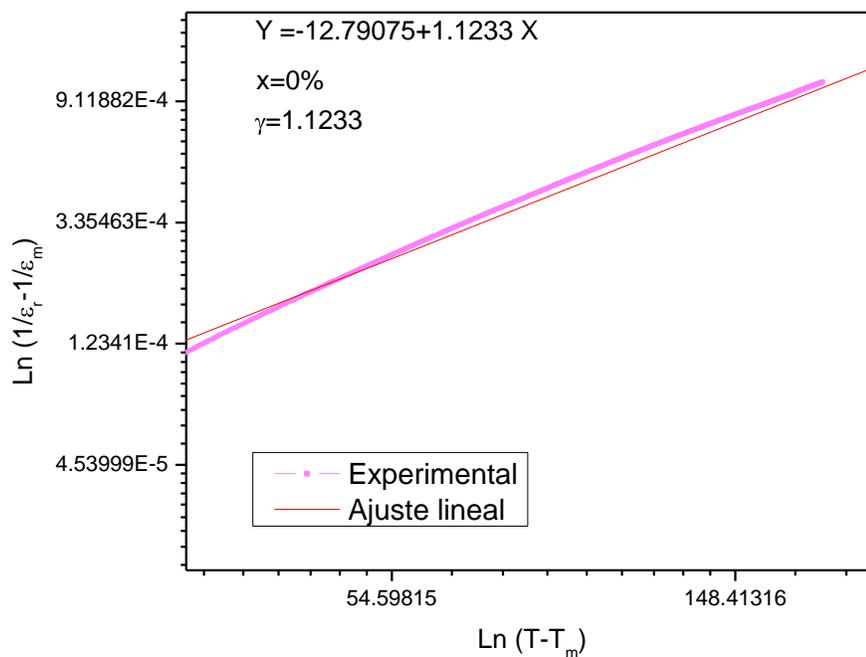


Fig. 59 Gráfica de  $\text{Ln}(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$  en función de  $\text{Ln}(T - T_m)$  a 100 kHz para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ .

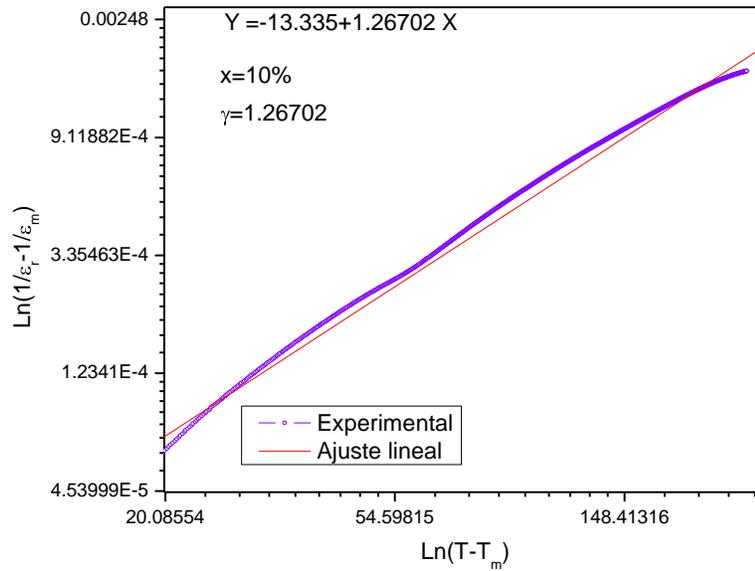


Fig. 60 Gráfica de  $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  en función de  $\text{Ln}(T - T_m)$  a 100 kHz para para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$ .

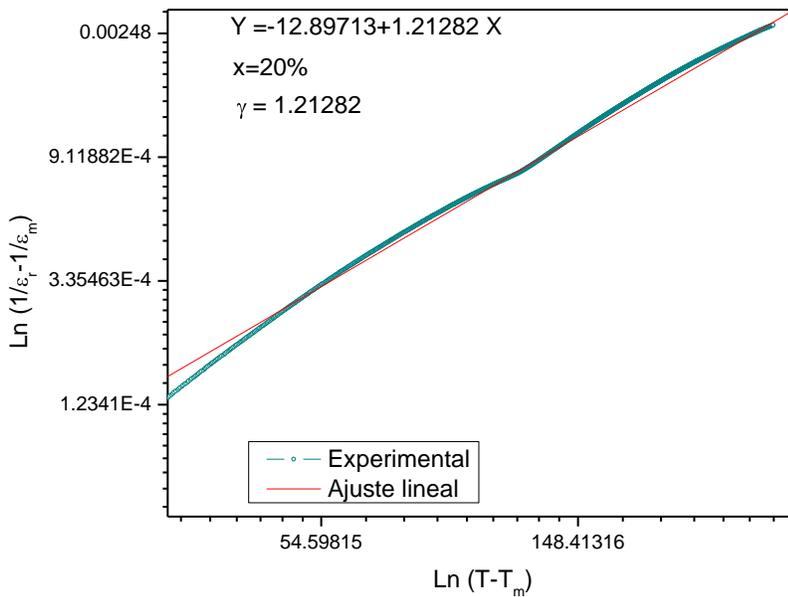


Fig. 61 Gráfica de  $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  en función de  $\text{Ln}(T - T_m)$  a 100 kHz para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_3$ .

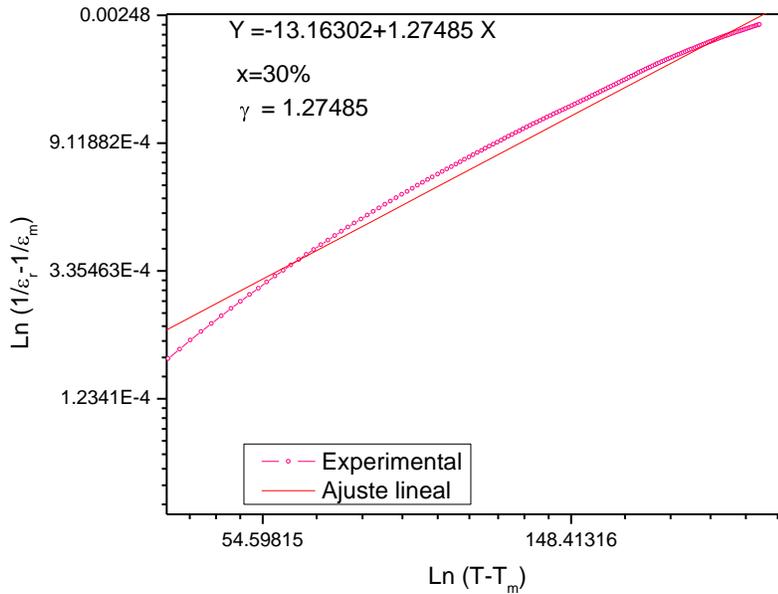


Fig. 62 Gráfica de  $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  en función de  $\text{Ln}(T - T_m)$  a 100 kHz para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_3$ .

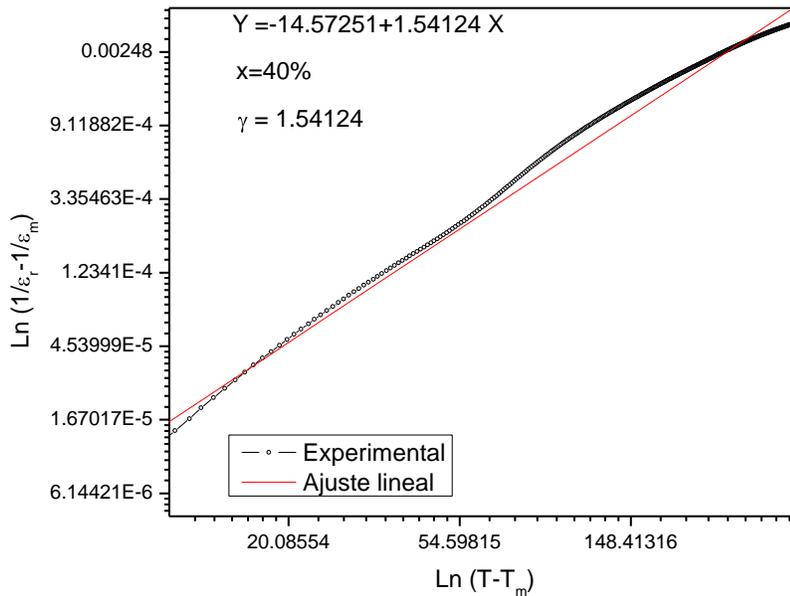


Fig. 63 Gráfica de  $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  en función de  $\text{Ln}(T - T_m)$  a 100 kHz para la cerámica  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ .

## Resultados y Discusión

Con la finalidad de conocer el carácter relajador del sistema KNN dopado con  $Ta^{+5}$  y sin dopar, a continuación se presentan las gráficas de permitividad en función de la temperatura para observar el corrimiento de las curvas conforme se aumenta la frecuencia.

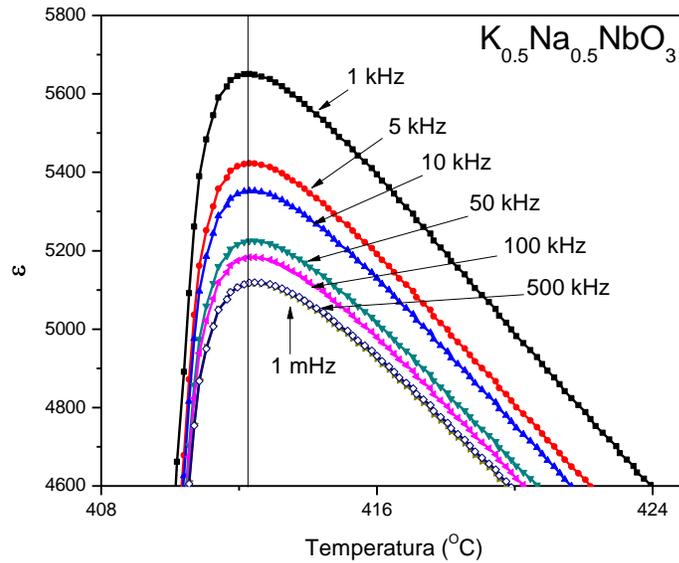


Fig. 64 Curvas de permitividad en función de la temperatura de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .

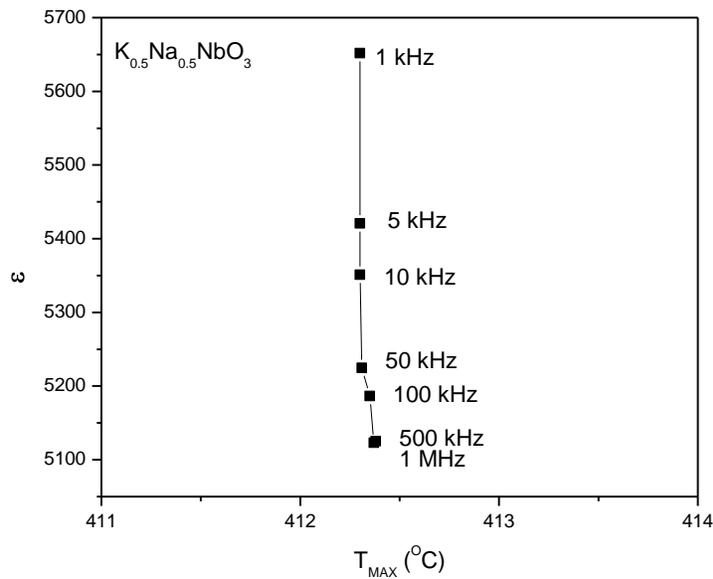


Fig. 65 Permitividad en función de la temperatura en la que  $\epsilon$  es máxima de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .

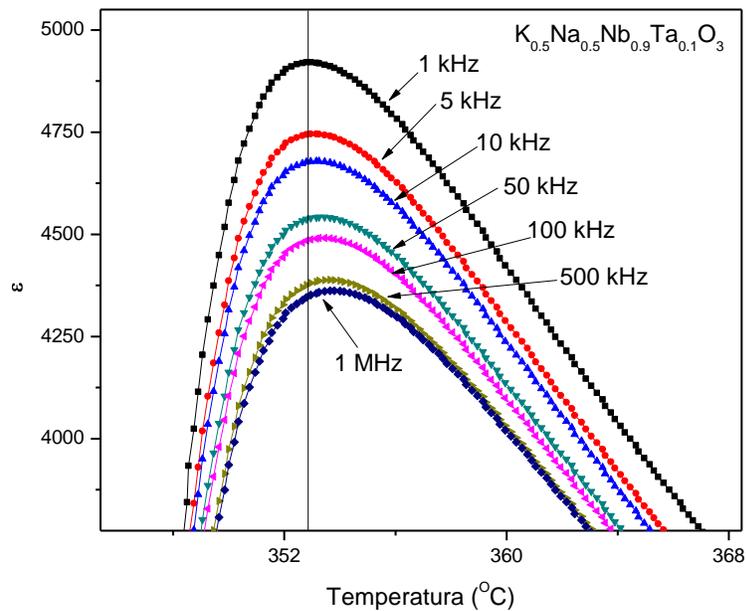


Fig. 66 Curvas de permitividad en función de la temperatura de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$ .

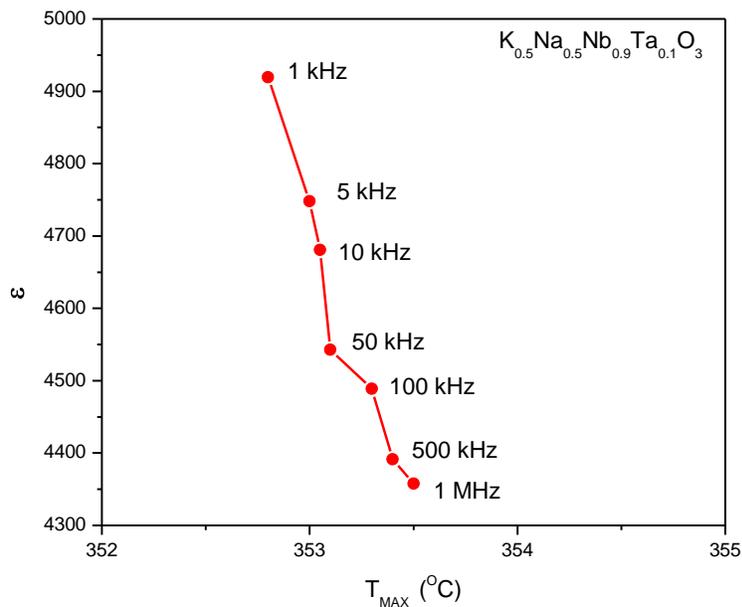


Fig. 67 Permitividad en función de la temperatura en la que  $\epsilon$  es máxima de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$ .

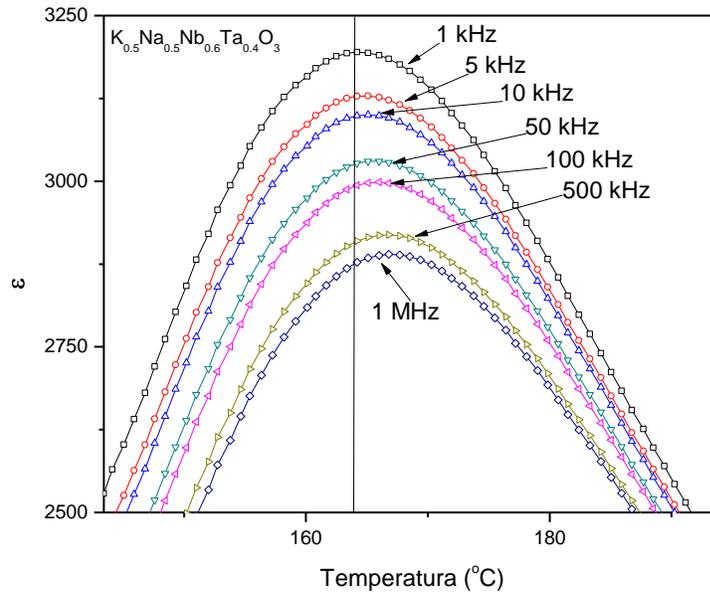


Fig. 68 Curvas de permitividad en función de la temperatura de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3$ .

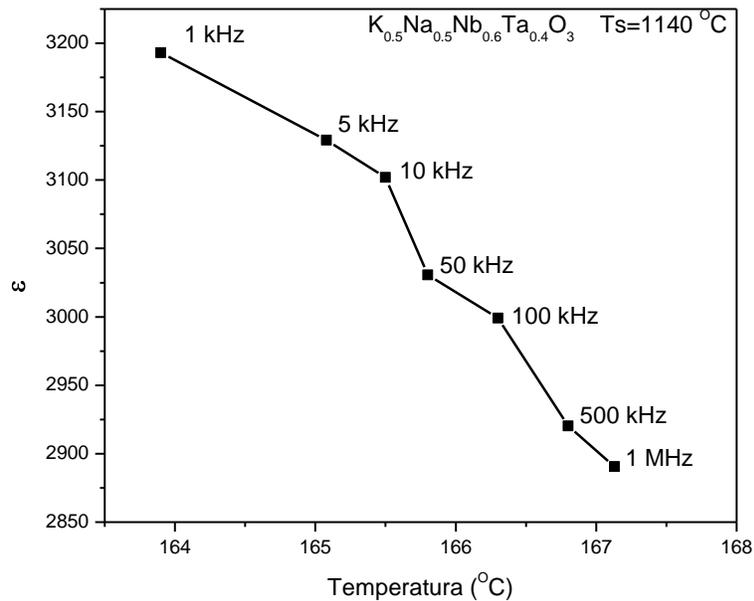


Fig. 69 Permitividad en función de la temperatura en la que  $\epsilon$  es máxima de la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.6}Ta_{0.4}O_3$ .

En las figuras de 59 a la 63 de las gráficas de  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  en función de  $\ln(T - T_m)$  a 100 kHz de la cerámica Ta-KNN-x, para x=0, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4, respectivamente, podemos observar la relación lineal existente entre ellas. Ajustando los datos obtenidos experimentalmente, a un polinomio de primer grado, podemos observar que los valores de  $\gamma$  son: 1.1233 para x=0, 1.26702 para x=10%, 1.21282 para x=20%, 1.27485 para x=30% y 1.54124 para x=40%.

Los valores de  $\gamma$  para la cerámica Ta-KNN-x son cercanos a 1, pero después de la sustitución parcial de Ta<sup>+5</sup> en el sitio B por Nb<sup>+5</sup> el valor de  $\gamma$  aumenta, como en el caso de la muestra con un 40% de Ta es de 1.54124. Esto demuestra que en la cerámica ha aumentado su grado de difusividad conforme aumentamos la introducción de Ta<sup>+5</sup> en el sistema, debido al desorden de posición que el dopante causa.

En las figuras 64, 66 y 68 de las gráficas de permitividad en función de la temperatura para diferentes frecuencias que van desde 1 kHz a 1 MHz, para x=0, x=0.1 y x=0.4 podemos apreciar que en esta última el corrimiento a la derecha de las curvas al aumentar la frecuencia es más pronunciado que en la primera y la segunda. Se pueden comprobar en las curvas de las gráficas de las figuras 65, 67 y 69 que son los puntos de las permitividad en función de temperaturas máximas, para x=0 el corrimiento casi no se puede apreciar, para x=0.1 el corrimiento a la derecha es aproximadamente 1°C y finalmente para x=0.4 el corrimiento es de aproximadamente 4°C. Esto demuestra que además de aumentar el grado de difusividad al aumentar la concentración de Ta<sup>+5</sup> en el sistema, la cerámica pasa de un ferroeléctrico normal a un ferroeléctrico relajador.

## 4.7 RESONANCIA.

### 4.7.1 Gráfica de la medida de resonancias.

Las constantes electromecánicas de las cerámicas piezoeléctricas se determinaron por la medición de la admitancia de las muestras variando la frecuencia. Una simple medición de la frecuencia de resonancia y antiresonancia es la que se utilizó para evaluar el efecto piezoeléctrico.

Las mediciones fueron realizadas con un rango de valores de voltaje ajustables, desde 1-10 V, y con un rango de variación en la frecuencia de 4 kHz hasta 4 MHz. Este sistema es controlado por una PC mediante un software destinado para este fin. El análisis de los datos obtenidos experimentalmente fue hecho con un programa elaborado en Mathematica para la medición de constantes electromecánicas [33]

En la figura 64 se observan las gráficas obtenidas al realizarle las pruebas de resonancia a la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$  cuya temperatura de sinterización de 1140°C. Antes de someterla a la prueba de resonancia la muestra fue polarizada a 3 kV/mm a una temperatura de 90°C por 30 minutos. La misma muestra fue despolarizada en un horno a 600°C por 15 minutos, posteriormente se volvió a polarizar bajo las mismas condiciones y se le volvió a realizar la prueba de resonancia en modo radial bajo las mismas condiciones. Finalmente, se le hizo una tercera polarización y medición de resonancia para comparar los parámetros obtenidos.

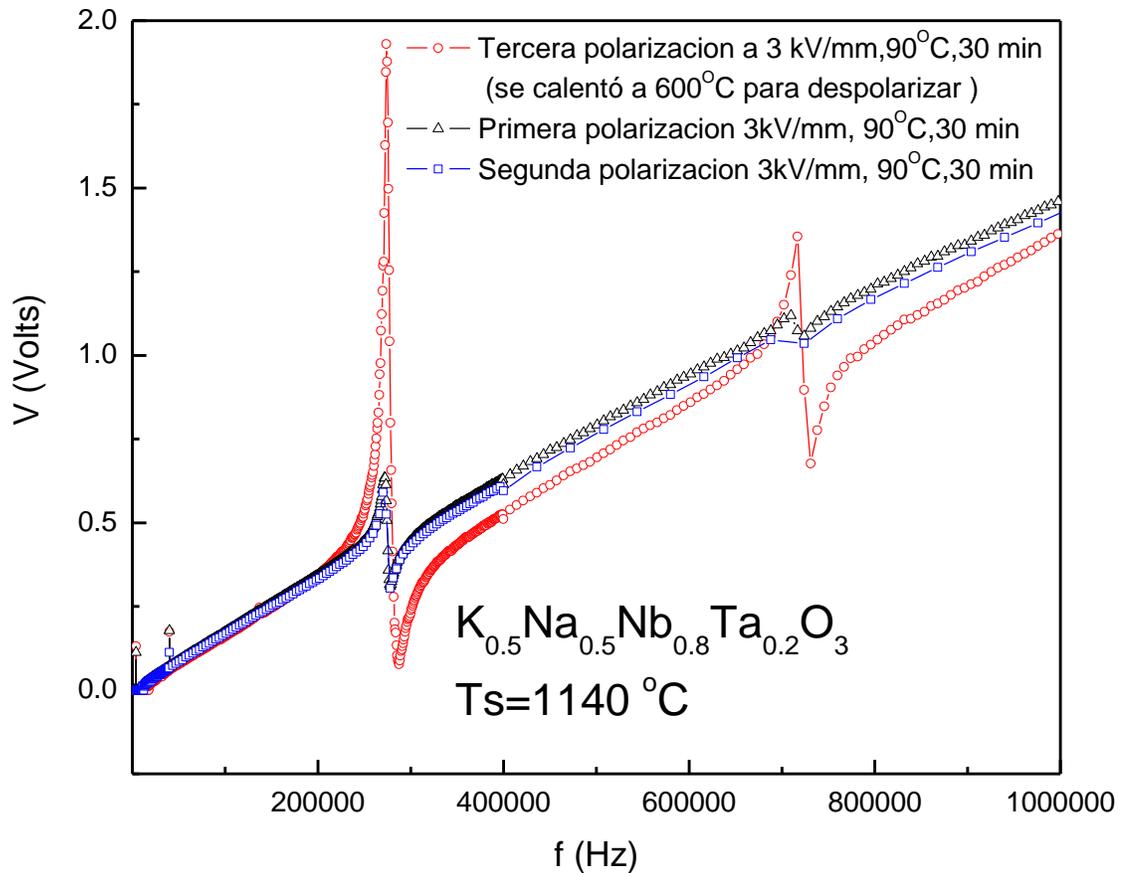


Fig. 70. Gráfica de la medida de resonancias a la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$  a una Temperatura de sinterización de  $1140\text{ }^\circ\text{C}$ .

La gráfica de la figura 70 nos muestra la curva experimental y usando el método de cálculo para obtener constantes complejas en cerámicas con pérdidas [33], puede apreciarse que existe muy buen acuerdo en la posición del primer armónico o modo fundamental y el segundo armónico en las tres medidas de resonancia hechas a la misma muestra bajo las mismas condiciones.

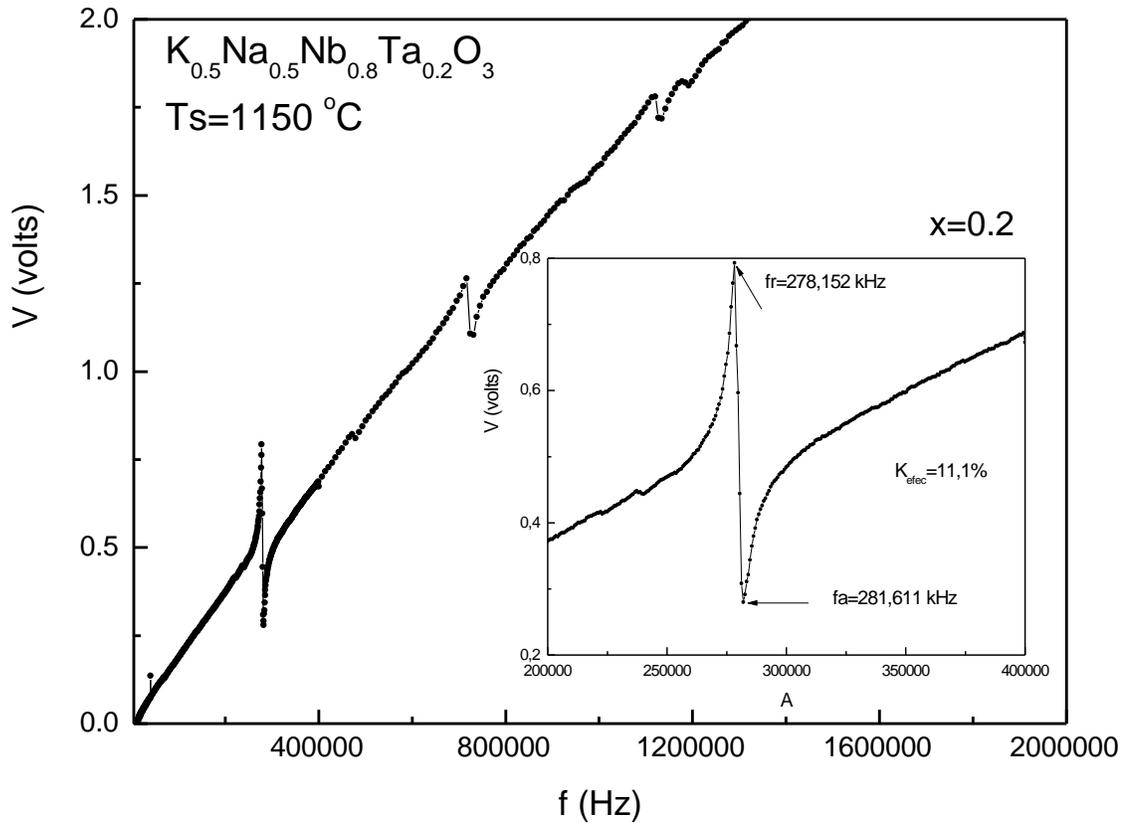


Fig. 71. Gráfica de la medida de resonancia para la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  donde  $x=0.2$  a una temperatura de sinterización  $T_s=1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la gráfica de la figura 71 para la muestra  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$  podemos apreciar la excelente relación que existe entre el primer armónico con el segundo y el tercero.

En la figura 72 observamos una comparación entre los dos resultados obtenidos de las pruebas de resonancia para las muestras  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  donde  $x=0.2$  a las temperaturas de sinterización de 1140 y 1150 °C respectivamente.

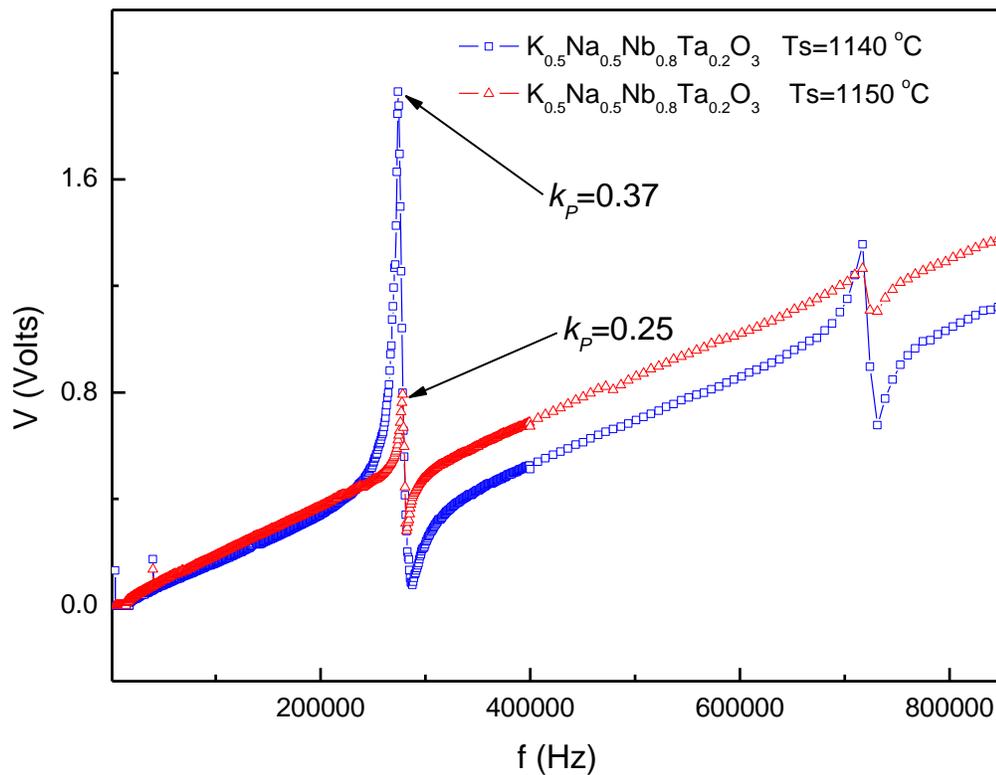


Fig. 72 Gráficas de comparación entre las dos medidas de resonancia para las muestras  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  donde  $x=0.2$ , para  $T_s=1140$  y  $1150\text{ °C}$  respectivamente.

Como podemos apreciar en las graficas obtenidas de la prueba de resonancia, para la cerámica  $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$  donde  $x=0.2$  a las temperaturas de sinterización de 1140 y 1150 °C respectivamente, se obtiene un factor de acoplamiento planar ( $k_p$ ) mayor para la muestra cuya  $T_s=1140\text{ °C}$ , 0.37.

### 4.8 Resumen de los resultados

- Se sintetizó la cerámica piezoeléctrica libre de plomo de la familia Ta-KNN-x donde  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  a partir de óxidos y carbonatos de alta pureza mediante el método tradicional de reacción en estado sólido.
- Se alcanzó una densidad mayor de  $4.56 \text{ g/cm}^3$  (90% de la densidad teórica) en la muestra con una composición de 20% de Ta, a una temperatura de sinterización de  $1150^\circ\text{C}$ . Para el caso de  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ( $x=0$ ) se obtuvo una densidad de  $4 \text{ g/cm}^3$  a una temperatura de sinterización de  $1100^\circ\text{C}$ , esto es del 88% de la densidad teórica ( $4.51 \text{ g/cm}^3$ ), y para la muestra con  $x=10\%$  de Ta ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$ ), se obtuvo una densidad  $4.6 \text{ g/cm}^3$  esto es 94% de la densidad teórica.
- La cerámica posee una estructura perovskita con simetría ortorrómbica a temperatura ambiente.
- Las muestras presentan dos transiciones de fase, de ortorrómbica a tetragonal y de tetragonal a cúbica.
- La sustitución parcial de  $\text{Ta}^{+5}$  por  $\text{Nb}^{+5}$  en las muestras disminuye la temperatura de transición (Temperatura de Curie) de las fases ortorrómbica a tetragonal ( $T_{C-O}$ ) y de tetragonal a cúbica ( $T_C$ ).
- En las micrografías obtenidas mediante SEM para los polvos calcinados a una temperatura de  $880^\circ\text{C}$  de las muestras podemos ver que los granos no presentan una geometría definida y tienen mucha porosidad. Una vez que sinterizamos las muestras ( $T_s=1100$  a  $1140^\circ\text{C}$ ) podemos ver que los granos toman una forma cuadrada y con menos porosidad entre ellos.
- El patrón de difracción de rayos X de la cerámica piezoeléctrica Ta-KNN-x para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  nos muestra que los dos picos de difracción  $(2\ 0\ 2)$  y  $(0\ 2\ 0)$  gradualmente se convierten en un solo pico conforme aumentamos la concentración de Ta en la muestra. Esto sugiere que el  $\text{Ta}^{+5}$  se ha difundido dentro de la estructura KNN para formar una solución sólida homogénea. Coincidiendo con lo reportado en la bibliografía.
- La permitividad relativa  $\epsilon_r$  en función de la temperatura T a 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz para la cerámica piezoeléctrica Ta-KNN-x con  $x=0,$

0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 respectivamente, muestra dos picos de transición: uno está asociado con la fase paraeléctrica/cúbica-ferroeléctrica/tetragonal a  $T_c=408.5$  °C (para  $x=0$ ) y la otra es de la fase ferroeléctrica/tetragonal-ferroeléctrica/ortorrómbica a  $T_{O-T}=203$  °C (para  $x=0$ ). Después de la sustitución de  $Ta^{+5}$  por el ion  $Nb^{+5}$  en el sitio B, la cerámica sigue presentando dos picos de transición, pero conforme aumentamos la concentración ( $x$ ) de Ta, las temperaturas de transición disminuyen para cada una de las muestras, siendo las más bajas para  $x=0.4$ . Así mismo, los valores de la permitividad relativa  $\epsilon_r$  disminuyen conforme aumentamos la concentración de  $x$  en las muestras.

- Todas las muestras presentan un lazo de histéresis piezoeléctrica ( $P-E$ ) típico. Conforme aumentamos la concentración de  $Ta^{+5}$  en las muestras tanto la polarización remanente ( $P_r$ ), como el campo coercitivo ( $E_C$ ) disminuyen, lo cual nos indica que la cerámica pasa de una cerámica ferroeléctrica dura a una cerámica ferroeléctrica blanda.
- Se determinó el grado de difusividad de fase mediante la ley de Curie-Weiss modificada, para cada una de las muestras de la cerámica Ta-KNN- $x$ . Se pudo observar la linealidad existente entre los datos obtenidos experimentalmente y graficados. Ajustándolos linealmente se obtuvieron los siguientes valores para  $\gamma$ : 1.1233, 1.26702, 1.21282, 1.27485 y 1.54124 para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  respectivamente. Para  $x=0$  el valor de  $\gamma$  es muy cercano a 1. Esto nos dice que se trata de un ferroeléctrico normal. Conforme aumentamos la introducción de  $Ta^{+5}$  en la cerámica, este valor aumenta como el caso de  $x=0.4$  que es más cercano a 2. El corrimiento del máximo de la permitividad en función de la temperatura hacia la derecha al aumentar la frecuencia, se acentúa más conforme se aumenta la introducción de  $Ta^{+5}$  en el sistema. Esto nos indica que las muestras se convierten de un ferroeléctrico normal en un ferroeléctrico relajador.
- La prueba de resonancia en modo radial nos indica que las muestras presentan propiedades piezoeléctricas obteniendo un  $k_p=0.37$  para la muestra con 20% de  $Ta^{+5}$  en el sistema.

## V. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar la cerámica piezoeléctrica libre de plomo de la familia Ta-KNN-x, para  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  por el método tradicional de reacción en estado sólido a partir de óxidos y carbonatos de alta pureza. La cerámica posee una estructura perovskita con simetría ortorrómbica a temperatura ambiente. La sustitución parcial de  $Ta^{+5}$  por  $Nb^{+5}$  en el sitio B de la estructura cristalográfica disminuye la temperatura de transición de la fase cúbica a tetragonal ( $T_C$ ) y de la fase tetragonal a ortorrómbica ( $T_{T-O}$ ). La cerámica se convierte de un ferroeléctrico duro a un ferroeléctrico suave ya que disminuyen tanto el campo coercitivo ( $E_C$ ) como la polarización remanente ( $P_r$ ) al aumentar la concentración de x (%Ta) en el sistema. Se determinó el grado de difusividad de fase con la ley de Curie-Weiss modificada. Con los datos obtenidos experimentalmente y ajustándolos linealmente se pudo determinar que el valor de  $\gamma$  aumenta al incrementar el valor del dopante  $Ta^{+5}$

## *Conclusiones*

---

en la cerámica, indicándonos que se aumenta el grado de difusividad. Además con el corrimiento de las curvas de permitividad en función de la temperatura hacia la derecha al aumentar la frecuencia y la concentración del dopante nos indica que la cerámica pasa de un ferroeléctrico normal a un ferroeléctrico relajador.

Con la técnica de resonancia en modo radial a la cual fue sometida la cerámica se pudo comprobar que las muestras presentan piezoelectricidad. Con los datos obtenidos experimentalmente y con un programa diseñado para este fin, se determinaron las constantes electromecánicas para la cerámica piezoeléctrica Ta-KNN-x alcanzando un coeficiente electromecánico de  $k_p=0.37$ ,  $d_{33}=95$  pC/N y  $\rho= 4.6$  g/cm<sup>3</sup>, para x=0.2.

Comparado con los parámetros de la cerámica piezoeléctrica PZT ( $k_p=0.52$  y  $d_{33}=223$  pC/N), nuestro sistema Ta-KNN-x libre de plomo se puede decir que es el que más se aproxima a las excelentes propiedades piezoeléctricas del sistema PZT, convirtiéndose en el candidato más prometedor como una alternativa de dicha cerámica.

- [1] Bernard Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic, New York, 1991).
- [2] Dunmin Lin, R.W. Kwok, H.L.W. Chan, *Phase transition and electrical properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$  lead-free piezoelectric ceramics*. Appl Phys A91, 167-171 (2008).
- [3] M. Demartin Maeder, D Damjanovic & N. Setter, *Lead free piezoelectric materials*. *Journal of electroceramics*, 13, 385-302 (2004).
- [4] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, Appl Phys Lett 85, 4121 (2004).
- [5] H.Y. Park, C.W. Ahn, H.C. Song, J.H. Lee, S. Nahm, K. Uchino, H.G. Lee. Appl. Phys. Lett, 89, 062906 (2006).
- [6] R. Wang, R. Xie, K. Hanad, K. Matsusak, H. Bando, M. Itoh, Phys. Stat. Solid A 202.R57 (2005).
- [7] Y. Saito, H. Takao, T.Tani, T. Nonoyama, K Takatori, T. Homma, T. Nagava, M. Nakamura. Nature 432, 84 (2004).
- [8] R.E. Jaeger, L. Egerton, J. Am, Ceram. Soc 45, 209 (1962).
- [9] J. F. Li, K. Wang, B.P. Zhang, L.M. Zhang, Am. Ceram. Soc. 89, 706 (2006).
- [10] K. Nakamura and Y. Kawamura, in proceeding of the 1999 IEEE ultrasonics symposium (1999), P. 1013.
- [11] K. Nakamura and Y. Kawamura, IEEE Transactions UFFC. 47, 750 (2000)
- [12] Ernesto Suaste Gómez, *Cerámicas piezoeléctricas*. Editorial Lagares de México S.A de C.V (2006)
- [13] Eric Cross, Lead-free at last, Nat. vol. 432 nov (2004).
- [14] Lines and Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press Oxford (1977).
- [15] Yuhuan Xu, *ferroelectric materials and their applications*, North-Holland (1991).
- [16] P.K. Panda, review: *Environmental friendly lead-free piezoelectric materials*, ferroelectrics DOI 10.1007/s 10853-009-3643-0.
- [17] M.C. Víctor J. García Gradilla, Ing. Pedro Casillas Figueroa, Dr. Jorge Portelles. *Equipo para la medición automática de la técnica de resonancia electromecánica en materiales piezoeléctricos (películas y cerámicas)*.

## Referencias

---

- [18] Y. G. Lv, C.L. Wang, J. L. Zhan, L. Wu, M. L. Zhao, J. P. Xu, *Tantalum influence on physical properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$  ceramics*, Mat. Res. Bull 44 (2009) 284-287.
- [19] José Francisco Fernández, José de Frutos Vaquerizo. *Introducción a la electrocerámica*, Telecomunicación Universidad Politécnica de Madrid.
- [20] Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Toshimiko Tani, Tatsuhiko Nonoyama, Kasumasa Takatori, Takahiro Homma, Tashiatsu Nagaya & Masaya Nakamura. *Lead-free piezoceramics*, Toyota central R & D laboratorios, Inc. Nagakute AICHI, 480-1192, Japan, Denso corporation 1-1 Showa-cho, Kariya, AICHI 448-8861, Japan.
- [21] Jiangtao Zeng, Yanghong Zhang, Liaoying Zhen, Gurong Li and Qingrui Yin, *Enhanced ferroelectric properties of potassium sodium niobate ceramics modified by small amount of  $K_3Li_{12}Nb_5O_{15}$* . J. Am. Ceram. Soc. [3] 752-754 (2009).
- [22] Yunfei Chang, Zu-pei Yang, Difei Ma, Zonghuai Liu and Zenglin Wang, *Phase transitional behavior, microstructure, and electrical properties in Ta-modified  $[(K_{0.458}Na_{0.542})_{0.96}Li_{0.04}]NbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics*. Journal of Appl. Phys. **104**, 024109 (2008).
- [23] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J.F. Fernandez, *Sintering and properties of lead-free  $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$  ceramics*. J. of European Ceram. Soc. 27 (2007) 4125-4129.
- [24] Ke Wang, Bo-Ping Zhang, Jing-Feng Li, *Lead-free  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  piezoelectric ceramics fabricated by spark plasma sintering: Annealing effect on electrical properties*. J. Electroceram 10.1007/s 10832-007-9137-z.
- [25] Jing-Feng Li, Yuhua Zhen, Bo-Ping Zhang, Li-Min Zhang and Ke Wang, *Normal sintering of  $(K, Na)NbO_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics*, Ceram. Int. 34 (2008) 783-786.
- [26] Yosuke Shiratore, Arnaud Magrez and Christian Pithan, *Particle size effect on the crystal structure symmetry of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$* , J. of European Ceram. Soc. 25 (2005) 2075-2079.
- [27] Yosuke Shiratore, Arnaud Magrez and Christian Pithan, *Phase transition of  $KNaNb_2O_6$  induced by size effect*. Chem. Phys. Letters 391 (2004) 288-292.
- [28] Erling Ringgaard, Thom Wurlitzer and Wanda W. Wolny, *Properties of lead-free piezoceramics based on alkali niobates, ferroelectrics*, 319;97-107, 2005.

## Referencias

---

- [29] Pei Zhao, Rong Tu and Takashi Goto, *Effect of Ta content on phase structure and electrical properties of piezoelectric lead-free  $[(Na_{0.535}K_{0.480})_{0.942}Li_{0.058}](Nb_{1-x}Ta_x)O_3$  ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 91 [10] 3440-3443 (2008).
- [30] Izumi Masuda, Ken-Ichi Kakimoto & Hitoshi Ohsato, *ferroelectric property and crystal structure of  $KNbO_3$  based ceramics*, J. of Electroceram, 13, 555-559, 2004.
- [31] M.P. Ivliev, S.I. Raevskaya, I.P. Raevskii, V.A. Shuvaeva and I.V. Pirog, *Formation of ferroelectric phases in  $KNbO_3$  and other niobates with perovskite structure*, Phys. Of the sol. State. (2007) vol. 49, No. 4, pp. 769-779.
- [32] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka and R. Maeda, *Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate*, J. of European Ceram. Soc. 24 (2004) 1693-1697.
- [33] C. Alemany, A.M. González, L. Pardo, B. Jimenez, F. Carmona and J. Mendiola, *Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode*, J. Phys. D; Appl. Phys, 28 (1995)945-956.
- [34] Teréiev, B.M. 1978, *Física de los materiales dieléctricos*. Editorial MIR primera edición. Moscú.
- [35] Daniel Sabin-Díaz, Aris Quintana-Nedelcos, Abel Fundora-Cruz y Gilda Vega “*La enseñanza por proyecto en el proceso de aprendizaje de la carrera de Ingeniería Automática*” 14 Convención científica de Ingeniería y Arquitectura, La Habana Cuba.