



# Universidad Nacional Autónoma de México

---

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

“Síntesis y Caracterización de Materiales Piezoeléctricos  
Libres de Plomo”

Tesis

Que para obtener el grado de doctor en ciencia e ingeniería de  
materiales presenta:

M. C. Rigoberto López Juárez

Directora de tesis: Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

Comité tutorial:

Dr. José Álvaro Chávez Carvayar

Dr. José Manuel Hernández Alcántara

México D.F. 2011

---



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

---

## *DEDICATORIAS*

Este trabajo está dedicado a la memoria de mi padre, el cual hace algunos años dejó este mundo terrenal, pero dejó en mi memoria muchas enseñanzas que me han permitido seguir luchando por las metas que me he propuesto. Gracias por tus consejos papa.

A mi madre, que ha sabido llevar la vida de una familia con todas sus vicisitudes. Le doy gracias por todo lo que me ha enseñado hasta el día de hoy.

A todos mis hermanos que de alguna manera han contribuido para que haya continuado con mis sueños. No me queda más que agradecerles por su apoyo.



---

## AGRADECIMIENTOS

Quiero dar gracias a la doctora María Elena Villafuerte por haberme asesorado en mi trabajo de investigación, al igual que a los doctores José A. Chávez y José Manuel Hernández.

También quiero dar gracias a la doctora Elizabeth Chavira por facilitarme su laboratorio para la elaboración de muestras. Especialmente, quiero agradecer al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM y a la Dra. M.P. Cruz por el acceso al equipo para medir los ciclos de histéresis ferroeléctricos.

Para Adriana Tejeda, Omar Novelo y Carlos Flores un especial reconocimiento por su ayuda en la caracterización de los materiales.

Al instituto de investigaciones en Materiales y la UNAM por darme la oportunidad de realizar mi trabajo en sus instalaciones. Al CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

Para todas las personas que me brindaron su amistad durante este tiempo, gracias.



---

**ÍNDICE**

Índice de figuras .....	i
Índice de tablas .....	iv
Motivación y objetivos .....	v
Resumen .....	vi
<b>CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II - ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>5</b>
2.1 Métodos de Síntesis .....	5
2.1.1 Método convencional de mezclado de polvos (Método Cerámico) .....	5
2.1.2 El método sol-gel .....	7
2.1.3 Método Pechini .....	8
2.1.4 Precipitación .....	9
2.1.5 Método hidrotermal .....	10
2.1.6 Estabilización de cationes con alto número de valencia .....	11
2.2 Perovskitas .....	12
2.2.1 Distorsión de la estructura perovskita .....	15
2.3 El sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ .....	16
2.3.1 Elementos sustitucionales y agentes dopantes .....	19
2.3.2 Efecto del litio, tántalo y antimonio .....	20
2.3.3. Efecto sobre el tipo de transición .....	23
2.4 Piezoelectricidad y parámetros que describen a los materiales Piezoeléctricos .....	24
2.5 Materiales piezoeléctricos no ferroeléctricos .....	29
2.6 Materiales ferroeléctricos .....	32
2.7 Estructura cristalina y dominios ferroeléctricos .....	35
2.8 Aplicaciones de los materiales piezoeléctricos .....	38

---

---

<b>CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	44
3.1 Síntesis de cerámicas libres de plomo mediante secado por atomización o <i>spray drying</i> .....	46
3.2 Equipo de secado por atomización .....	46
3.3 Caracterización estructural y morfológica de los polvos sintetizados .....	47
3.4 Sinterización de los polvos obtenidos .....	48
3.5 Caracterización ferroeléctrica y piezoeléctrica de las muestras sinterizadas .....	49
<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	55
4.1 Difracción de rayos X, termogravimetría, microscopía electrónica de barrido y de transmisión de los polvos KNN .....	55
4.2 Resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB) de KNN en muestras sinterizadas .....	60
4.3 Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de KNN .....	64
4.3.1 Permitividad (constante) dieléctrica de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas .....	64
4.3.2 Pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en KNN sobre muestras sinterizadas .....	66
4.3.3 Propiedades piezoeléctricas de KNN .....	68
4.3.4 Propiedades ferroeléctricas de KNN .....	71
4.4 Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, de los polvos $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$ .....	74
4.5 Resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB) de KNLN en muestras sinterizadas .....	77
4.6 Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de KNLN .....	79
4.6.1 Permitividad dieléctrica de muestras sinterizadas .....	79
4.6.2 Pérdidas dieléctricas en muestras sinterizadas de KNLN .....	83
4.6.3 Propiedades piezoeléctricas de KNLN .....	84
4.6.4 Propiedades ferroeléctricas de KNLN .....	87

---

---

4.7 Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión de los polvos sintetizados de $(K_{0,48}Na_{0,52})_{0,96}Li_{0,04}Nb_{0,85}Ta_{0,15}O_3$ .....	89
4.8 Resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB) de muestras sinterizadas de la composición KNLNT .....	92
4.9 Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de KNLNT .....	95
4.9.1 Permittividad dieléctrica de muestras sinterizadas .....	95
4.9.2 Pérdidas dieléctricas en muestras sinterizadas de KNLNT .....	97
4.9.3 Propiedades piezoeléctricas de KNLNT .....	98
4.9.4 Propiedades ferroeléctricas .....	102
4.10 Sinterización de las composiciones KNN, KNLN y KNLNT mediante arco eléctrico y sus propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas .....	103
4.10.1 Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido de muestras sinterizadas mediante SPS .....	103
4.10.2 Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de muestras sinterizadas mediante SPS .....	105
4.11 Comparación de las propiedades de KNN, KNLN y KNLNT .....	109
4.12 Posibles aplicaciones de los materiales estudiados .....	111
<b>CAPÍTULO V - CONCLUSIONES .....</b>	<b>117</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Diagrama de un molino de bolas convencional .....	6
2.2. Método sol-gel para la obtención de KNN .....	8
2.3. Polvos obtenidos mediante el método Pechini .....	9
2.4. Polvos obtenidos mediante el método hidrotermico .....	10
2.5. Complejo de titanio-ácido cítrico .....	12
2.6. Cristal cúbico de $\text{CaTiO}_3$ .....	13
2.7. Diagrama de fases del sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ .....	18
2.8. Permitividad dieléctrica en función de la temperatura en la composición KNN .....	21
2.9. Permitividad dieléctrica en función de la temperatura de $0.058\text{LiNbO}_3\text{-}0.942[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})\text{NbO}_3]$ .....	21
2.10. Permitividad dieléctrica en función de la temperatura para KNLNT .....	23
2.11. Resonancia radial en una muestra circular y polarizada en la dirección del espesor .....	26
2.12. Resonancia en la dirección del espesor .....	26
2.13. Diferentes geometrías y parámetros piezoeléctricos determinados .....	29
2.14. Disposición de los átomos de oxígeno y zinc en la estructura de ZnO .....	30
2.15. Polarización de un tetraedro de $\text{ZnO}_4$ bajo una carga de a) compresión y b) tensión .....	31
2.16. Celdas unitarias de PZT, a) celda cúbica para-eléctrica, b) tetragonal ferroeléctrica .....	32
2.17. Ciclo de histéresis ferroeléctrico .....	35
2.18. Dominios ferroelectricos en $\text{LiTaO}_3$ .....	37
2.19. Posibles dominios ferroeléctricos en una estructura ortorrómbica ( $\text{KNbO}_3$ ) .....	38
2.20. Dos variantes de transformadores piezoeléctricos: a) rectangular, b) circular .....	39
2.21. Actuadores piezoeléctricos: a) multicapa, b) arreglo multi-actuadores en paralelo .....	40
3.1. Difracción de rayos X de polvos sintetizados mediante los métodos hidrotermal y Pechini .....	45
3.2. Diagrama de flujo experimental .....	45
3.3. Diagrama esquemático del equipo de <i>spray drying</i> .....	47
3.4. Prensado uniaxial de muestras cerámicas .....	49
3.5. Curva de impedancia en función de la frecuencia para una muestra de PZT .....	51
3.6. Conductancia y resistencia, experimental y ajustada en una muestra circular de PMN-PT .....	52
4.1. Patrones de difracción de rayos X de polvos precursores de KNN y calcinados a diferentes temperaturas, por una hora .....	56
4.2. Refinamiento Rietveld en polvos calcinados durante una hora a $800^\circ\text{C}$ .....	57
4.3. Análisis termogramimétrico de polvos precursores de KNN .....	58
4.4. Imágenes de MEB para muestras de polvos con composición KNN calcinadas por una hora: a) $700^\circ\text{C}$ , b) $750^\circ\text{C}$ , c) $800^\circ\text{C}$ y c) $900^\circ\text{C}$ .....	59

4.5. Imágenes de MET en campo claro (a) y alta resolución (b) de polvos KNN calcinados a 800°C, durante una hora .....	60
4.6. Difracción de rayos X de muestras KNN sinterizadas durante dos horas: a) 1060°C, b) 1080°C, c)1100°C, d) 1120°C .....	61
4.7. Imágenes de MEB de muestras KNN sinterizadas durante dos horas: a) 1060°C, b) 1080°C, c)1100°C y d) 1120°C .....	62
4.8. Densidad y tamaño promedio de grano en función de la temperatura de sinterización de muestras KNN .....	63
4.9. Constante dieléctrica para muestras sinterizadas de KNN, a) 1060 , b) 1080, c) 1100 y d) 1120°C, por 2 h .....	65
4.10. Pérdidas dieléctricas para muestras sinterizadas de KNN, a) 1060 , b) 1080, c) 1100 y d) 1120°C, por 2 h .....	67
4.11. Variación del factor de acoplamiento electromecánico y constante de distorsión piezoeléctrica $d_{31}$ en función de la temperatura de sinterización para KNN .....	69
4.12. Parte real e imaginaria, de la admitancia (G) e impedancia (R) en la muestra KNN sinterizada a 1080°C, por 2 h .....	70
4.13. Ciclos de histéresis ferroeléctricos para muestras de KNN sinterizadas a diferentes temperaturas, por 2 h .....	72
4.14. Resultados de difracción de rayos X para $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$ , calcinados a diferentes temperaturas .....	75
4.15. Imágenes de MEB para muestras de polvos KNLN calcinadas a: a) 700°C, b) 750°C, c) 800°C y c) 900°C, por una hora .....	75
4.16. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de KNLN calcinado a 800°C durante 1 hora, a) y b) campo claro, c) alta resolución .....	76
4.17. Difracción de rayos X para muestras sinterizadas de KNLN: a) 1040, b) 1060, c) 1080 y d) 1100°C, por 2 horas .....	77
4.18. Imágenes de microscopía electronica de barrido (MEB) de muestras sinterizadas: a) 1040, b) 1060, c) 1080 y d) 1100°C, por dos horas .....	78
4.19. Densidad y tamaño de grano, en función de la temperatura de sinterización, para muestras cerámicas KNLN sinterizadas a diferentes temperaturas .....	79
4.20. Permitividad (Constante) dieléctrica, en función de la temperatura, para muestras sinterizadas de KNLN: a) 1040, b)1060, c) 1080 y d) 1100°C .....	80
4.21. Sitio dodecahedral en la estructura perovskita .....	81
4.22. Inverso de la permitividad en función de la temperatura para la muestra KNLN sinterizada a 1060°C, por 2 horas .....	82
4.23. Pérdidas dieléctricas para muestras sinterizadas de KNLN, a) 1040, b) 1060, c) 1080 y d) 1100°C, por 2 h .....	83
4.24. Factor de acoplamiento electromecánico y constante de distorsión piezoeléctrica $d_{31}$ , en función de la temperatura de sinterización en KNLN .....	84
4.25. Parte real e imaginaria, de la admitancia (G) e impedancia (R) para la muestra KNLN sinterizada a 1060°C por 2 h .....	86

---

4.26. Ciclos de histéresis ferroeléctricos para muestras de KNLN sinterizadas a diferentes temperaturas, por 2 h .....	88
4.27. Difracción de rayos X para polvos de KNLNT calcinados a diferentes temperaturas .....	89
4.28. Imágenes de MEB de KNLNT calcinado por 1 hora: 700, b) 750, c) 800 y d) 900°C .....	90
4.29. Imágenes de MET de KNLNT calcinado a 800°C por 1 hora: a) campo claro, b) campo oscuro, c) alta resolución .....	91
4.30. Resultados de difracción de rayos X para muestras de KNLNT sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 horas: a) 1100, b) 1120, c) 1130 y d) 1150°C .....	92
4.31. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de muestras de KNLNT sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 horas: a) 1100, b) 1120, c) 1130 y d) 1150°C .....	93
4.32. Densidad y tamaño de grano, en función de la temperatura de Sinterización, para muestras de KNLNT .....	94
4.33. Permitividad (Constante) dieléctrica en función de la temperatura en muestras sinterizadas de KNLNT: a) 1100, b)1120, c) 1130 y d) 1150°C .....	96
4.34. Inverso de la permitividad, en función de la temperatura, para la muestra KNLNT sinterizada a 1120°C, por 2 horas .....	97
4.35. Tangente de pérdidas dieléctricas de las muestras KNLNT sinterizadas a: a) 1100, b) 1120, c) 1130 y c) 1150°C, por dos horas .....	98
4.36. Factor de acoplamiento electromecánico y constante piezoeléctrica $d_{31}$ en función de la temperatura de sinterización en KNLNT .....	99
4.37. Parte real e imaginaria, de la admitancia (G) e impedancia (R) en la muestra KNLNT sinterizada a 1120°C por 2 h .....	101
4.38. Ciclos de histéresis ferroeléctricos, para las muestras KNLNT sinterizadas a diferentes temperaturas .....	102
4.39. Difractogramas de rayos X de muestras sinterizadas mediante SPS .....	104
4.40. Imágenes de MEB de muestras sinterizadas mediante SPS a) KNN 890°C, b) KNLN 870°C y c) KNLNT 900°C .....	104
4.41. (a) Permitividad dieléctrica y (b) tangente de pérdidas, en función de la Temperatura, de muestras sinterizadas mediante SPS, a 10 kHz .....	106
4.42. Ciclo de histéresis ferroeléctrico de la muestra KNLNT sinterizada mediante SPS a 900°C .....	108
4.43. Ciclos de histéresis de las muestras KNN y KNLN sinterizadas mediante SPS a 890 y 870°C, respectivamente .....	108

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades piezoeléctricas de KNN sinterizado a diferentes temperaturas .....	70
Tabla 2. Valores de $T_C$ , $T_0$ , C y $T_C - T_0$ para las muestras KNLN sinterizadas a diversas temperaturas .....	82
Tabla 3. Propiedades piezoeléctricas de KNLN sinterizado a diversas temperaturas .....	87
Tabla 4. Propiedades piezoeléctricas de KNLTN sinterizado a diversas temperaturas .....	100
Tabla 5. Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en KNN reportadas por varios autores .....	109
Tabla 6. Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas reportadas por varios autores en composiciones con litio .....	110
Tabla 7. Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas reportadas en algunas composiciones de KNN con tántalo, titanio, antimonio, litio, calcio y bario .....	111
Tabla 8. Propiedades piezoeléctricas de algunos materiales comerciales y los obtenidos en la composición KNLNT mediante sinterizado normal y por SPS .....	112

## MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

En la actualidad la cantidad de dispositivos electrónicos que se producen son innumerables, y seguirán incrementándose debido a las necesidades de comunicación, entretenimiento, etc. Para la construcción de estos dispositivos, los materiales cerámicos avanzados son muy importantes. Dentro de estos cerámicos, los materiales electrocerámicos, y para ser más precisos, los cerámicos ferroeléctricos han tenido gran importancia desde los años 50s. Sin embargo los materiales más utilizados hasta la actualidad, están basados en compuestos de plomo, titanio, circonio (PZT). Estos materiales están causando una problemática muy importante debido a la toxicidad del plomo. Es por esta razón que se están estudiando composiciones ferroeléctricas libres de plomo, especialmente los materiales de la familia del  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN).

Es por esta razón que los objetivos del presente trabajo son:

- Encontrar un método alternativo para la síntesis de materiales ferroeléctricos libres de plomo de la familia del KNN. Para evitar los tratamientos térmicos por tiempo prolongado durante la formación de las fases cristalinas usando temperaturas moderadas.
- Estudiar la relación entre la temperatura de sinterización y las propiedades de las muestras obtenidas.
- Estudiar el efecto de la adición de litio y tántalo dentro de la solución sólida y sobre las propiedades piezoeléctricas de los materiales.
- Uso de sinterizado por arco eléctrico para disminuir las temperaturas de sinterización y mejorar los parámetros y propiedades en los materiales estudiados.

**RESUMEN**

En este trabajo, se sintetizaron los materiales ferroeléctricos libres de plomo:  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN)  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$  (KNLN) y  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.85}Ta_{0.15}O_3$  (KNLNT) mediante secado por aspersión (*spray drying*). Los polvos cristalinos se obtuvieron después de un tratamiento térmico a 800°C por una hora, lo que corresponde a condiciones mucho más favorables comparando con el método cerámico, el método implica la previa estabilización en solución de iones niobio y/o tántalo con ácido cítrico (Para evitar la formación instantánea de los óxidos correspondientes). Los polvos cerámicos de cada una de las composiciones se sinterizaron a varias temperaturas para observar la influencia de la temperatura de sinterización en las propiedades piezoeléctricas. Al mismo tiempo se estudió la influencia de la adición de litio y tantalio sobre el desempeño de los materiales. Por otro lado, además de la sinterización convencional, se usó sinterización mediante arco eléctrico (*spark plasma sintering*) con la finalidad de obtener muestras con altas densidades y mejores propiedades piezoeléctricas.

Los resultados demostraron que el método de *spray drying* es una ruta alternativa confiable para la síntesis de materiales piezoeléctricos libres de plomo, los polvos sintetizados poseen tamaño nanométrico calcinados durante una hora.

Los resultados de la caracterización piezoeléctrica y ferroeléctrica del KNN, demostraron que se obtienen buenas propiedades. Para la composición KNLN se observó un ligero mejoramiento en sus propiedades piezoeléctricas, debido al desplazamiento hacia temperatura ambiente de transición de fase ortorrómbica-tetragonal, este desplazamiento se debe a la influencia que tiene el litio en la estabilidad de la fase tetragonal debido a la distorsión de la red cristalina. El efecto se debe a una reducción del número de coordinación en el ambiente químico de la estructura perovskita.

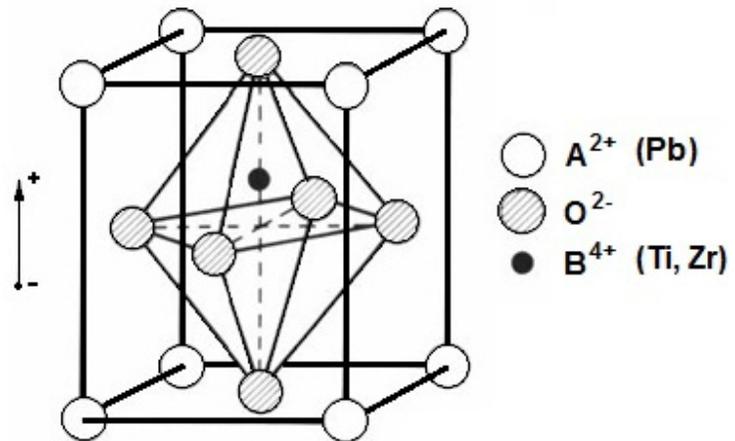
En la composición KNLNT se observó un incremento en  $k_p$  y  $d_{31}$ , esto puede atribuirse al efecto que tiene el tántalo en el sitio B de la estructura.

Respecto del comportamiento de los materiales en la sinterización, se observó un intervalo estrecho para obtener propiedades piezoeléctricas aceptables. La sinterización de los materiales mediante ambos métodos, sinterización normal y por arco eléctrico demostró que este último mejora la densidad y como resultado, las propiedades piezoeléctricas. Esto se debe a la reducción de la temperatura de sinterización y la pérdida de los elementos alcalinos.

Las mejores propiedades obtenidas para la composición  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.85}Ta_{0.15}O_3$ , son comparables con las propiedades de cerámicos PZT duros.

# CAPÍTULO I.

## INTRODUCCIÓN



Celda unitaria de PZT.

## **I. INTRODUCCIÓN**

Los materiales cerámicos han acompañado al hombre desde sus orígenes, donde cumplieron una función primaria, es decir, en la construcción y fabricación de utensilios sencillos, pero de vital importancia para la época. Por ejemplo la obsidiana (silicatos) se utilizaba ampliamente para elaborar puntas de flecha y cuchillos rudimentarios, entre otros objetos. Más tarde comenzó la utilización de arcillas para producir vasijas y tablillas en las que, culturas como la babilónica y la china, conservaban escritos importantes. Así transcurrieron siglos y milenios donde la aplicación principal de la cerámica era en utensilios de cocina, y obviamente en la construcción, en forma de ladrillos. Con la revolución industrial se produjeron nuevas aplicaciones, no sólo para las cerámicas, sino para una diversidad de materiales que cumplieran con las características que se requerían en ese entonces. Todo este conjunto de cerámicas utilizadas hasta esa época se conocen como cerámicas tradicionales. No es hasta mediados del siglo XX cuando los materiales cerámicos realmente cobraron importancia, ya que la invención del radio, radar, teléfono, televisor, computadora, etc. condujo al desarrollo de las denominadas cerámicas avanzadas, las cuales tienen diversas funciones, como semiconductores, piezoeléctricos, aislantes, conductores iónicos, sustratos, catalizadores, etc. Todas estas aplicaciones están estrechamente relacionadas con su naturaleza química; por ejemplo, su tipo de enlace, que puede ser iónico-covalente en diferentes proporciones, desde puramente iónico hasta totalmente covalente. Esto último permite que los materiales tengan un elevado punto de fusión, y gran estabilidad química en una gran variedad de atmósferas oxidantes y corrosivas donde los metales o polímeros no podrían desempeñar la misma función. Además de su excepcional estabilidad química, las cerámicas poseen una característica muy importante y es que algunos de los compuestos cerámicos tienen un ancho de banda intermedio entre los aislantes y los conductores, lo cual tiene una gran ventaja, ya que pueden ser aislantes o conductores dependiendo de la temperatura a la que son sometidos, lo que los hace ideales para el desarrollo de interruptores de alta temperatura, sensores y otros dispositivos. En las décadas recientes se han descubierto una serie de cerámicos superconductores constituidos por una composición basada en óxidos de cobre, itrio, mercurio, bario, y algunos otros elementos. Estos superconductores están siendo investigados para su aplicación en los transportes, principalmente en trenes de alta velocidad ya que permiten desarrollar velocidades de hasta 500 km/h. En relación a los

materiales catalizadores, el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) y algunos otros óxidos tienen gran relevancia. Otros materiales de gran importancia para la humanidad han sido los cerámicos ferroeléctricos que tienen propiedades piezoeléctricas, de los cuales el más importante por su uso masivo en sensores, actuadores, transductores, transformadores, dispositivos de sonido, etc. es el denominado PZT, un óxido complejo a base de plomo, circonio y titanio ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ).

Actualmente su producción es masiva y constituye más del 90 % de la producción mundial de piezoeléctricos. Este material contiene alrededor de 60 % de plomo en peso, lo cual representa un grave problema ambiental, pues al igual que en cualquier aplicación, los componentes tienen una vida útil, después de la cual tienen que ser desechados provocando serios problemas de contaminación y daños a la salud. El plomo es uno de los elementos más tóxicos para la salud humana [1-2], ya que al ser ingerido se acumula en el cerebro provocando graves daños en el sistema nervioso central, en los riñones y sangre. Algunas de las consecuencias de su ingestión son el desarrollo de cáncer en la sangre, muerte prematura en aquellas personas que tienen contacto directo.

Por otro lado la industria electrónica, principalmente, está demandando día a día, una mayor cantidad de piezoeléctricos para cubrir la gran demanda de aparatos electrónicos. Esto ya ha llevado a que algunos países, principalmente los de la unión europea [3], a establecer planes para la sustitución de los PZT por piezoeléctricos libres de plomo en un futuro cercano. Es por ello que en la actualidad se están desarrollando investigaciones en una serie de compuestos libres de plomo, principalmente titanatos [4-10] y niobatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, como sodio, potasio, bismuto, bario y magnesio [11-14]. Sin embargo, como en todo nuevo desarrollo, existen problemas que tienen que resolverse. Estas dificultades se están presentando en la obtención y en la sinterización de los productos finales. Referente a los métodos de síntesis, el principal obstáculo es el costo de las materias primas y de la complejidad del método mismo, lo cual hace muy costosa la producción de polvos cristalinos que conforman la materia prima para la producción en serie de componentes. En cuanto a la sinterización, también existen algunas barreras que tienen que evitarse, principalmente la inestabilidad de los metales alcalinos, los cuales se volatilizan con mucha facilidad a elevada temperatura, obteniéndose productos que varían en composición química respecto de la composición deseada, en detrimento de sus propiedades piezoeléctricas. Es por ello que es

necesario buscar rutas alternativas para la elaboración de componentes para la industria electrónica, principal demandante de cerámicos piezoeléctricos.

Uno de los materiales piezoeléctricos con potenciales aplicaciones es el niobato de potasio-sodio ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  o KNN) debido a sus buenas propiedades piezoeléctricas ( $\sim 120$  pC/N,  $k_p \sim 0.36$ ), y su elevada temperatura de Curie ( $\sim 420^\circ\text{C}$ ) [15]. En este trabajo se plantea la síntesis y caracterización de materiales piezoeléctricos libres de plomo tomando como base el sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ . Además a este sistema se adicionarán pequeñas cantidades de litio y tántalo, y se estudiará su efecto sobre las propiedades piezoeléctricas. Básicamente, se estudiarán otras dos composiciones adicionales al KNN,  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$  (KNLN) y  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.85}Ta_{0.15}O_3$  (KNLNT). En los diversos estudios reportados [1,12-13,16], se ha demostrado que tanto el litio como el tantalo mejoran las propiedades piezoeléctricas del KNN. Este efecto está relacionado con la transición de la fase ortorrómbica a tetragonal. Cuando esta transición se presenta muy próxima a la temperatura ambiente, sus propiedades se incrementan de manera considerable. El mejoramiento en las propiedades permitió elegir estas composiciones para su estudio. Recientemente, se han estudiado una serie composiciones, sin embargo, algunos de los elementos que se introducen en la solución sólida son ligeramente tóxicos, por ello no se han considerado en este estudio.

Por otro lado las diversas investigaciones sobre síntesis de materiales piezoeléctricos libres de plomo se han enfocado en el uso del método convencional de polvos o método cerámico [1-2,11-16]. Estos estudios reportan que es difícil mantener la estequiometría de los materiales y que normalmente se pierden los elementos alcalinos con relativa facilidad, dando lugar a la formación de fases secundarias que disminuyen las propiedades de los materiales. Es por ello que además del estudio de los materiales libres de plomo y sus propiedades, en el desarrollo de este trabajo se experimentó con un método alternativo de síntesis denominado secado por atomización o *spray drying*.

En los siguientes capítulos, se desarrollarán los conceptos básicos para entender las características, síntesis y propiedades de los materiales piezoeléctricos, principalmente en el capítulo de revisión bibliográfica. Las condiciones de síntesis específicas para nuestras composiciones de estudio se describirán de manera detallada en la parte experimental y posteriormente se presentarán los resultados más importantes de nuestra investigación.

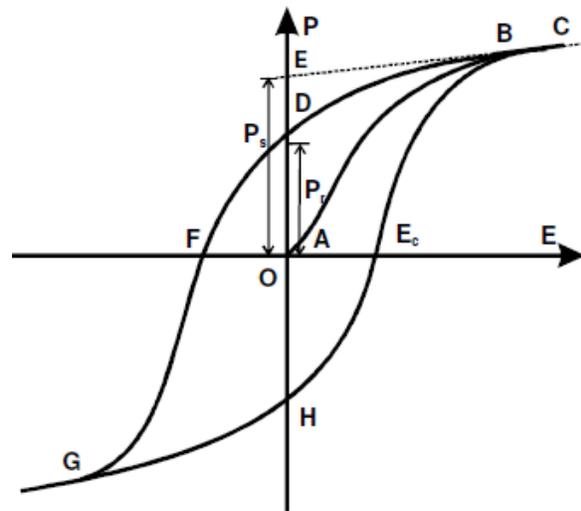
---

**Bibliografía**

- [1] H. Du, F. Tang, D. Liu, D. Zhu, W. Zhou, S. Qu. The microstructure and ferroelectric properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ – $LiNbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Sci. Eng. B*, 136 (2007) 165–169.
- [2] Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, L. Wei. Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ – $LiSbO_3$  ceramics. *Mater. Sci. Eng. A*, 432 (2006) 292–298.
- [3] E. Ringgaard, T. Wurlitzer. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 2701–2706.
- [4] Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun, R. Xu. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ – $NaNbO_3$  ceramics. *Mater. Sci. Eng. B* 112 (2004) 5–9.
- [5] J. Yoo, D. Oh, Y. Jeong, J. Hong, M. Jung. Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free  $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$  ceramics substituted with Sr. *Mater. Lett.* 58 (2004) 3831–3835.
- [6] Y.J. Ma, J.H. Cho, Y.H. Lee, B.I. Kim. Hydrothermal synthesis of  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$  piezoelectric ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 5–8.
- [7] C. Peng, J. Li, W. Gong. Preparation and properties of  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ – $Ba(Ti,Zr)O_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.* 59 (2005) 1576–1580.
- [8] J. Hao, X. Wang, R. Chen, L. Li. Synthesis of  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$  nanocrystalline powders by stearic acid gel method. *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 282–285.
- [9] C. Zhou, X. Liu, W. Li, C. Yuan. Microstructure and electrical properties of  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ – $LiNbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 541–545.
- [10] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan. Ferroelectric and piezoelectric properties of  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $SrTiO_3$ – $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$  lead-free ceramics. *J. Alloy Compd.* 481 (2009) 310–315.
- [11] J. Wu, D. Xiao, Y. Wang, L. Wu, Y. Jiang, and J. Zhu. K/Na Ratio Dependence of the Electrical Properties of  $[(K_xNa_{1-x})_{0.95}Li_{0.05}](Nb_{0.95}Ta_{0.05})O_3$  Lead-Free Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2385–2387.
- [12] Y. Chang, Z. Yang, D. Ma, Z. Liu, Z. 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. *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 024109.
- [13] N. M. Hagh, B. Jadidian, A. Safari. Property-processing relationship in lead-free  $(K, Na, Li)NbO_3$ -solid solution system. *J. Electroceram.* 18 (2007) 339–346.
- [14] Y. Chang, Z. Yang, L. Wei, B. Liu. Effects of  $AETiO_3$  additions on phase structure, microstructure and electrical properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 437 (2006) 301–305.
- [15] L. Egerton and D. M. Dillon. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium Sodium Niobate. *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 438–442.
- [16] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato,  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – $LiTaO_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.* 59 (2005) 241–244.

# CAPÍTULO II.

## ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO



Ciclo de histéresis ferroeléctrico.

## II. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

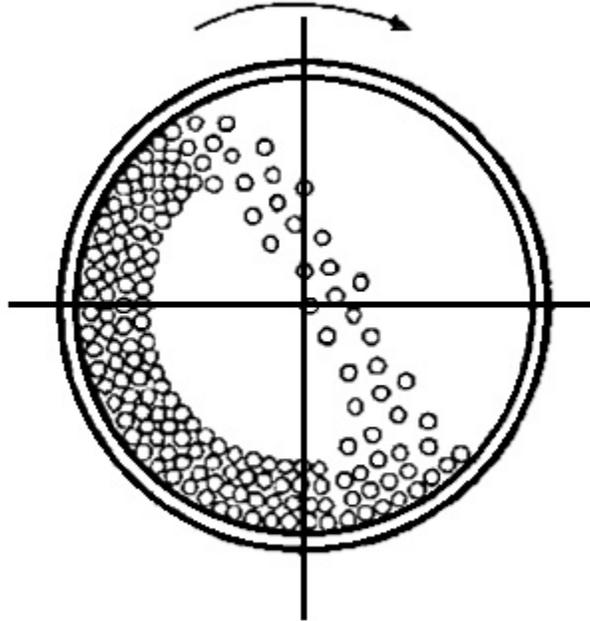
En este capítulo se revisan algunos temas importantes como los métodos de síntesis que se usan o se podrían usar en la síntesis de cerámicos piezoeléctricos. Otro tema que se aborda es la descripción de las características básicas de las perovskitas y materiales ferroeléctricos. Se discute de igual manera la estructura cristalina de los compuestos libres de plomo basados en la familia  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN) y algunos otros relacionados directamente con éstos, para tener una idea básica de las propiedades que se pueden esperar en las composiciones que se sintetizarán y caracterizarán. También se definen los parámetros piezoeléctricos más básicos, algunos de los cuales serán muy importantes durante nuestro estudio, ya que en base a los valores obtenidos se establecerán las condiciones de sinterización de los materiales piezoeléctricos libres de plomo. Finalmente, se revisan algunas de las principales aplicaciones de los materiales piezoeléctricos.

### 2.1 Métodos de síntesis

La primera etapa dentro de la ciencia e ingeniería de materiales, es el proceso de síntesis. Constituye un paso importante ya que las propiedades de los materiales dependen en la mayoría de las veces de las características impartidas a los polvos obtenidos. El tamaño de partícula, pureza, entre otras características se ven afectadas por el método de síntesis, lo que se ve reflejado en las propiedades finales de las muestras sinterizadas.

#### 2.1.1 Método convencional de mezclado de polvos (Método Cerámico)

Para iniciar la presentación de los métodos de síntesis, comencemos con el método más simple dentro de la producción de materiales cerámicos. El método convencional de mezclado de polvos es bien conocido y ampliamente utilizado, y fue el primer método reportado para la síntesis de KNN [1-3], ya que es el método más sencillo de los conocidos hasta ahora. Este método consiste básicamente en mezclar polvos de los elementos deseados, los cuales pueden ser óxidos, carbonatos u otros compuestos adecuados.



2.1. Diagrama de un molino de bolas convencional [3].

Esta operación se realiza en un molino de bolas convencional (en la figura 2.1 se muestra un diagrama de estos molinos), o en molinos que suministran mayor cantidad de energía como los molinos de atrición o planetario. El proceso tiene varias funciones, mezclar los polvos lo más uniformemente posible, para ello la molienda se realiza en medio líquido. Además de promover un mezclado adecuado, durante la molienda, los carbonatos de metales alcalinos pasan a una fase amorfa, si se utiliza un molino de bolas de alta energía, incluso, puede promoverse el inicio de la reacción.

Una vez obtenida la mezcla, ésta se calcina a una temperatura adecuada, la cual depende del compuesto sintetizado. En el caso de las cerámicas libres de plomo con base en el KNN, estas temperaturas varían entre 800 y 950°C [1-2]. El tratamiento térmico debe realizarse por varias horas. Finalmente, los polvos cristalinos son molidos nuevamente para reducir y homogeneizar el tamaño de partícula para su posterior conformación y sinterizado.

Es muy importante hacer énfasis que el método es sencillo, ya que no utiliza equipo sofisticado o reactivos caros o inestables. Por otro lado, este método requiere de temperaturas elevadas para poder lograr la cristalización de la fase deseada, produciéndose fases intermedias en la mayoría de los casos, las cuales son indeseables ya que afectan las propiedades de la fase primaria. Adicionalmente, el tamaño de partícula de estos polvos es

muy grande (normalmente  $\sim 1-2 \mu\text{m}$ ), lo cual puede resultar en una pieza final con malas propiedades mecánicas, este tamaño grande de partícula es el resultado de las altas temperaturas aplicadas durante la cristalización, ya que se suministra suficiente energía para que cristalice la fase, pero al mismo tiempo se permite que las partículas se sintericen parcialmente. Por ello se requiere una segunda etapa de molienda después de la cristalización, y comúnmente esta segunda etapa no es suficiente para reducir a un tamaño adecuado las partículas, es por ello que se obtienen muestras sinterizadas con baja densidad. Eso conlleva a la utilización de una serie de aditivos, con el objetivo de mejorar la sinterización y obtener materiales con mejores propiedades.

### **2.1.2 El método sol-gel**

Tomando en cuenta las características de los polvos obtenidos mediante el método convencional de polvos, se han investigado recientemente las denominadas rutas químicas para la síntesis de polvos cerámicos, y una de las técnicas más estudiadas es el método sol-gel [4-6]. La técnica consiste en mezclar compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) en un solvente orgánico, y se adiciona agua con un flujo adecuado para generar dos reacciones, de hidrólisis y polimerización, produciendo un gel (resina) el cual es secado y calcinado para obtener polvos cristalinos. El método posee algunas ventajas, como son: la obtención de polvos con tamaño de partícula muy pequeño, la posibilidad de controlar la morfología de las partículas, homogeneidad química de los polvos, y temperaturas muy bajas de cristalización de los productos. Las desventajas de este procedimiento de síntesis, son: la utilización de reactivos metal-orgánicos los cuales son muy caros, la necesidad de un control estricto de las condiciones de la reacción ya que los reactivos por lo general poseen una velocidad de hidrólisis diferente y el mezclado de los reactivos debe realizarse en una atmósfera libre de humedad para evitar la descomposición espontánea de los alcóxidos, con este fin es común usar argón como atmósfera inerte. En la figura 2.2 se presenta una ruta experimental para la obtención de KNN mediante sol-gel, en la cual se agrega una serie de aditivos orgánicos para mejorar la dispersión y obtener polvos finos.

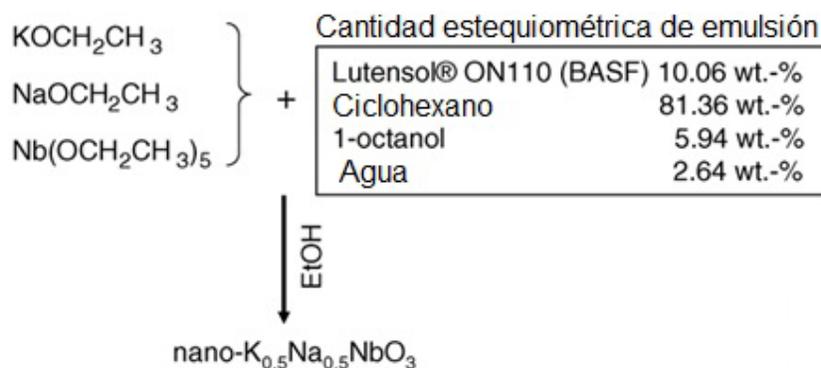


Figura 2.2. Método sol-gel para la obtención de KNN [4].

### 2.1.3 Método Pechini

En la síntesis de materiales cerámicos unos de los métodos químicos que ha ganado popularidad es el denominado método Pechini. El proceso implica la formación de una resina polimérica a partir de un ácido orgánico y un alcohol polifuncional (el ácido cítrico y el etilen-glicol son dos reactivos muy usados). La solución precursora debe someterse a un tratamiento térmico para evaporar líquido y promover la formación de la resina. Posteriormente una vez obtenida esta resina, se muele y calcina a diferentes temperaturas para observar las condiciones óptimas de cristalización. Este método tiene una ventaja muy importante que es la reducción en la temperatura de la síntesis y la disminución en el tamaño de partícula de los polvos sintetizados, como puede observarse en la figura 2.3. Pueden utilizarse nitratos, sulfatos, acetatos u otras sales, siempre y cuando sean solubles en agua. En el caso de sales de metales alcalinos, como carbonatos o acetatos no hay problema alguno, sin embargo, en el caso del niobio y/o tántalo, no hay nitratos o sulfatos, u otras sales solubles en agua. Los reactivos más comunes de niobio/tántalo son el óxido, cloruros y etóxidos, estos dos últimos son extremadamente reactivos con el agua presente en el aire. Una vez expuestos al aire, reaccionan de manera inmediata formando el pentóxido ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y/o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). En este caso debe usarse etóxido o niobato-oxalato monohidratado de amonio [7], ambos reactivos son muy costosos.

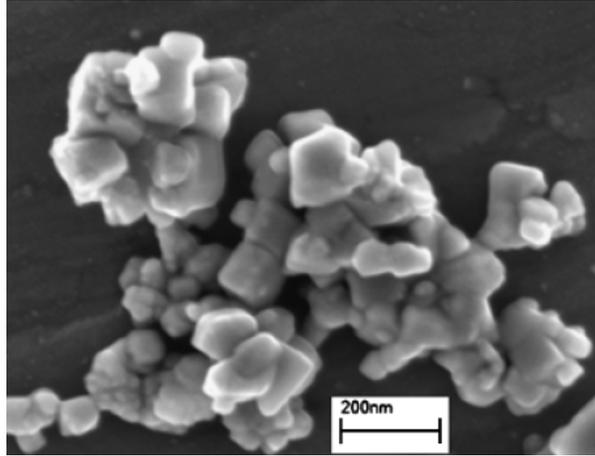


Figura 2.3. Polvos obtenidos mediante el método Pechini [7].

#### 2.1.4 Precipitación

Uno de los problemas en la síntesis de niobatos alcalinos es la estabilidad de los compuestos de niobio, ya sea alcóxido o cloruro, principales compuestos que se manejan en las diferentes rutas de síntesis. Estos compuestos son altamente reactivos y corrosivos, de tal forma que reaccionan con el agua presente en el ambiente dando como producto pentóxido de niobio, por lo cual deben manejarse en atmósfera inerte y estabilizar el niobio, mediante algún ácido orgánico (málico, oxálico o cítrico) o con peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) los cuales forman complejos solubles en agua [8-9]. Estos complejos estables son los reactivos de niobio para la precipitación, mientras los elementos alcalinos pueden introducirse como carbonatos, nitratos o cloruros; sin embargo los complejos de niobio son estables sólo durante periodos de tiempo cortos, por lo cual deben de prepararse en el momento que se van a utilizar. Al igual que el método sol-gel, la precipitación puede conducir a la segregación de componentes en los precursores, debido a la diferente solubilidad y velocidad de precipitación de los compuestos, por lo cual deben establecerse las condiciones adecuadas de pH, concentración y temperatura dependiendo del material a obtenerse y de sus características deseadas.

### 2.1.5 Método hidrotermal

Con el objetivo de obtener cerámicos ferroeléctricos a baja temperatura para evitar la pérdida de sodio y potasio, se ha usado muy recientemente el denominado método hidrotermal [10-12]. Este método consiste en colocar los reactivos en un reactor a presión o autoclave, este reactor se coloca en una estufa a una temperatura menor a 300°C donde la presión generada es autógena y depende de la temperatura a la cual se lleve el reactor. Normalmente la relación temperatura-presión dentro del reactor no sigue un comportamiento lineal, por ejemplo a 150°C se desarrolla una presión de alrededor de 3 atmósferas, mientras que a 240°C esta presión puede estar cerca de las 30 atmósferas, es por ello que las paredes del reactor deben ser lo suficientemente gruesas para soportar esta alta presión por varias horas. Los estudios reportados hasta el momento sugieren un tratamiento de 6 a 24 horas a la temperatura de reacción. Sin embargo, estos estudios también señalan que los productos resultantes están compuestos por dos fases, una rica en sodio y otra con mayor cantidad de potasio, esto se evidencia en los análisis de rayos X. Además, solamente sugieren que se obtendría la fase pura en un intervalo de concentración de los hidróxidos de potasio y sodio, pero no dan más evidencias de ello. Los reactivos que se han utilizado en estos experimentos, son hidróxido de potasio y sodio, donde se reporta que la relación molar KOH/NaOH pudiera estar entre 6 y 8, y la concentración total de los hidróxidos como mínimo en 6 M. En la figura 2.4 se presenta una imagen de SEM de polvos sintetizados mediante este método.

Alternativamente también se ha reportado la síntesis mediante el método hidrotermal asistido por microondas a 160°C por 7 horas con una alcalinidad de 6 M [13], los autores

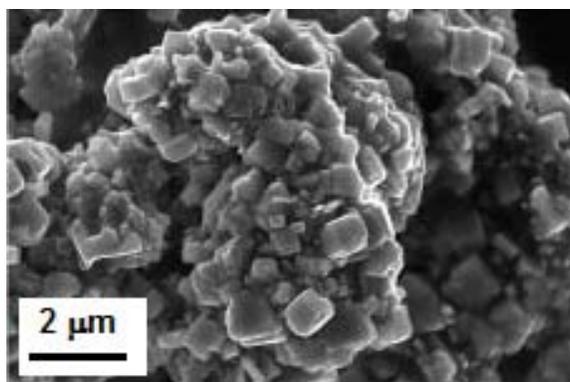


Figura 2.4. Polvos obtenidos mediante el método hidrotermico [10].

mencionan que se mejoró considerablemente la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  obteniendo 126 pC/N, respecto de otros reportes, pero no indican las condiciones de polarización, es decir campo eléctrico aplicado, tiempo de exposición al campo, ni tampoco otros parámetros muy importantes como  $k_p$  y la tangente de pérdidas dieléctricas.

### **2.1.6 Estabilización de cationes con alto número de valencia**

Elementos como el titanio y niobio, son de gran importancia dentro de los materiales cerámicos, ya que forman parte de óxidos que tienen aplicaciones en catálisis, ferroelectricidad, piezoelectricidad, piroelectricidad, etc.

En la síntesis de estos materiales se utiliza ampliamente el método en estado sólido, que requiere de tratamientos térmicos a elevada temperatura, por tiempo prolongado, para lograr la formación de la fase cristalina deseada, como se mencionó en las secciones anteriores. Para utilizar un método alternativo, como sol-gel o polimerización (Pechini), el catión de interés debe encontrarse en solución, pero además, debe ser estable bajo condiciones ácidas y ligeramente básicas. Los reactivos de titanio y niobio que normalmente se utilizan son cloruros y alcóxidos, compuestos altamente costosos y reactivos con la humedad presente en el aire. Una opción para estabilizar el niobio es solubilizar óxido de niobio pentahidratado en ácido oxálico [14] y su posterior precipitación con hidróxido de amonio, para luego precipitar ácido niobico ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) y solubilizarlo en un ácido orgánico como ácido málico, cítrico, láctico, etc. Otra opción es disolver cloruro de niobio en ácido málico en presencia de amoníaco [15] para posteriormente agregar los reactivos adicionales y formar una resina precursora. En el caso del titanio se forma un precursor similar, a partir de titanio metálico, peróxido de hidrógeno y amoníaco, formando un complejo muy estable [9]. La estructura del complejo formado se presenta en la figura 2.5.

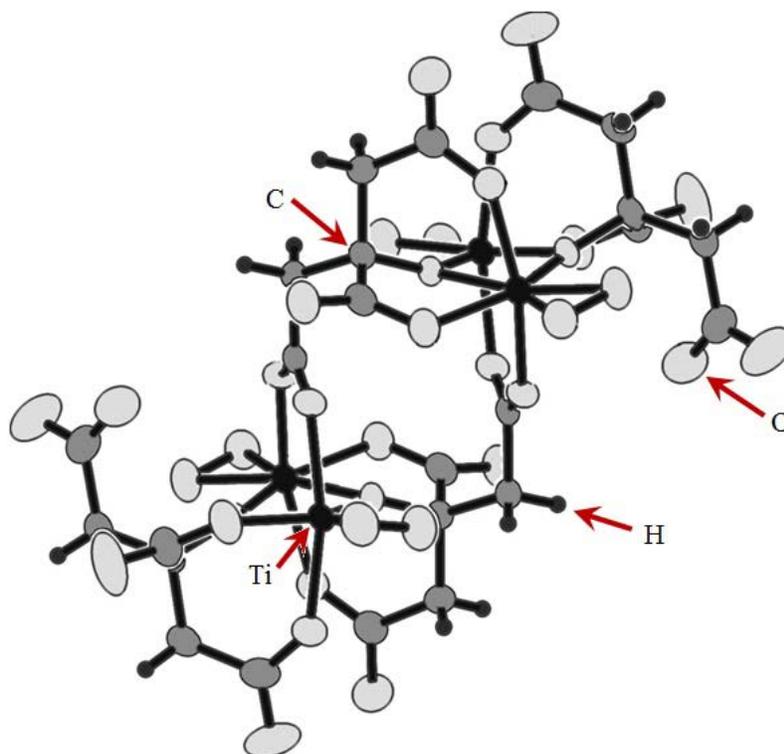


Figura 2.5. Complejo de titanio-ácido cítrico [9].

Una vez que se ha estabilizado (complejado) el catión de interés, éste se puede utilizar para la síntesis mediante cualquier método. Sin embargo, es necesario estudiar la reactividad de cada catión en los diferentes ácidos que son utilizados para disolver, como el HCl, HF, HNO<sub>3</sub> y ácido acético, de tal manera que se pueda usar el más adecuado.

## 2.2 Perovskitas

Después de haber revisado algunos de los métodos de síntesis que se han utilizado para la síntesis de cerámicos piezoeléctricos libres de plomo y de dar una opción para estabilizar metales con alto número de valencia como el niobio para su uso en síntesis, pasaremos a revisar los conceptos más importantes de una de las familias de compuestos que son ampliamente estudiados por su gama de propiedades, estos compuestos poseen una estructura del tipo  $ABO_3$  y se denominan *perovskitas*.

Las *perovskitas* son una familia de compuestos que presentan una estructura similar al mineral CaTiO<sub>3</sub> descubierto por Gustav Rose en los montes Urales en Rusia y nombrado

perovskita por el mineralogista Lew Aleksejwitsch de Perowskij. Estos compuestos tienen la fórmula general  $ABX_3$  donde  $A$  y  $B$  son posiciones ocupadas por cationes y la posición  $X$  es ocupada por un anión, por lo general oxígeno y en algunos compuestos puede encontrarse flúor o cloro [16-17]. Es así que la fórmula puede escribirse como  $ABO_3$ , pues en su gran mayoría los compuestos con estructura *perovskita* son óxidos complejos (diferentes cationes ocupando posiciones  $A$  o  $B$  y oxígeno).

La estructura y posición de los diferentes átomos en la red cristalina es como sigue: el catión  $A$  se encuentra coordinado con 12 átomos  $O$ , mientras que el catión  $B$  está rodeado por 6 átomos de  $O$  formando un octaedro. La estructura *ideal* de una perovskita se representa mediante un celda cúbica donde el átomo  $B$  se localiza en el centro del cubo, mientras que los átomos  $A$  se localizan en las esquinas de la celda y los átomos  $O$  se localizan en las caras del cubo, figura 2.6 [16]. Algunos compuestos representativos que poseen esta estructura son  $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ . Inicialmente se describió al titanato de calcio mediante una celda cúbica, sin embargo más tarde se descubrió que realmente poseía una celda ortorrómbica a temperatura ambiente.

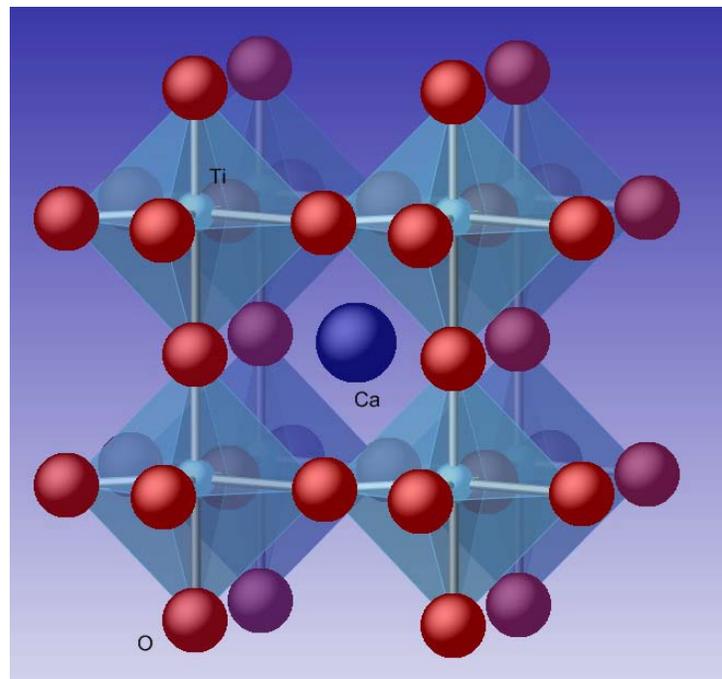


Figura 2.6. Cristal cúbico de  $CaTiO_3$ .

Los compuestos con estructura *perovskita* pueden ser muy variados, en donde el sitio *A* puede ser ocupado por metales alcalinos y alcalinotérreos como Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba y en la posición *B* pueden encontrarse elementos como Nb, Ta, Pb, Zr, Mn, Ga, etc. Un criterio que se debe cumplir para la formación de un compuesto con estas características es el denominado criterio de Golschmidt o factor de tolerancia

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

donde  $R_A$  y  $R_B$  son los radios iónicos de los iones en las posiciones *A* y *B*, mientras  $R_O$  es el radio iónico del átomo de oxígeno, los valores numéricos de los radios iónicos deben ser aquéllos donde se considere el número de coordinación de cada ión dependiendo del compuesto. El criterio de estabilidad señala que el valor de  $t$  debe encontrarse en el intervalo  $0.78 < t < 1.05$  [16] para que un compuesto pueda tener la estructura *perovskita* y que sea estable energéticamente. Sin embargo este criterio de estabilidad sólo involucra los radios iónicos sin considerar las interacciones entre átomos así como los estados de oxidación de cada elemento, es por ello que recientemente se ha propuesto un nuevo intervalo de estabilidad (0.822–1.139) [17] incluyendo estos factores, este nuevo intervalo de estabilidad fluctúa según el tipo de iones presentes en el compuesto ya que pueden encontrarse involucrados cationes con estados de oxidación +1, +2, +3, +4 y +5 generando las siguientes combinaciones o familias de compuestos  $A^+B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ,  $A^{3+}B^{3+}O_3$ . Estos criterios de estabilidad se cumplen cuando se sustituyen diferentes átomos en las posiciones *A* y/o *B* cuyos radios atómicos son muy similares, por ejemplo en la solución sólida KNN el sodio (en posición *A*) tiene un radio iónico de 1.39Å cuando presenta una coordinación XII, mientras el potasio (sustituye al sodio en la misma posición) presenta un radio de 1.64 Å con el mismo orden de coordinación. Por lo general puede hacerse cualquier combinación siempre y cuando la diferencia en radios iónicos no sea muy grande para que el compuesto sea estable. En el sitio *B*, por ejemplo es común encontrar al tántalo en sustitución del niobio, los radios iónicos de estos elementos son de 0.64 Å en ambos casos, con una coordinación de orden VI. Es por ello que la sustitución de tántalo por niobio puede hacerse casi en cualquier

proporción en la solución sólida KNN [19]. Otro ejemplo común es la sustitución del titanio por circonio en el compuesto PZT.

Los compuestos con estructura perovskita son importantes ya que muchos de ellos son ferroeléctricos, esto significa que tienen un dipolo eléctrico el cual puede orientarse aplicando un campo eléctrico, lo que permite que el material tenga propiedades piezoeléctricas. El material piezoeléctrico más importante, debido a sus muchas aplicaciones, es el conocido como PZT ( $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ) ya que posee excelentes propiedades piezoeléctricas ( $k_p \approx 0.6$ ,  $d_{33} \approx 374 \times 10^{-2} \text{ C/N}$ ) y una temperatura de Curie  $T_C \approx 365 \text{ }^\circ\text{C}$ . La adición de una pequeña cantidad de lantano (aproximadamente 7 % mol en sustitución del plomo) permite mejorar las propiedades piezoeléctricas y se obtiene también un material con propiedades ópticas, así el material se denomina PLZT ( $k_p \approx 0.72$ ,  $d_{33} \approx 710 \times 10^{-2} \text{ C/N}$ ,  $T_C \approx 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [18].

Además de materiales piezoeléctricos, existen materiales piroeléctricos, catalizadores, semiconductores, superconductores, etc. con estructura  $\text{ABO}_3$  [16,20-21].

### 2.2.1 Distorsión de la estructura perovskita

A pesar de que esta estructura *ideal* se define en función de una celda cúbica, son más los compuestos inorgánicos que adoptan otras fases cristalinas, como la ortorrómbica, tetragonal, romboédrica, monoclinica, triclinica, etc. Esta distorsión respecto de la celda ideal, influye de manera decisiva en las propiedades que poseen los materiales. La distorsión se debe a un proceso de minimización de energía, donde la estructura estable a temperatura ambiente es aquella para la cual, todas las fuerzas que se encuentran interaccionando entre los diferentes iones se equilibran de manera favorable, minimizando la energía total. Entonces las distorsiones estructurales están determinadas por los radios iónicos de los elementos involucrados, de sus cargas electrónicas y del tipo de enlace que se favorezca dentro de la celda.

El átomo que ocupa el sitio A de la estructura  $\text{ABO}_3$  juega un papel preponderante. Si la cavidad dodecahedral donde entrará es más grande que su volumen (radio iónico) el sistema tiende a acomodarlo de tal manera que debe haber cierto reacomodo de los iones oxígeno, modificando las distancias de enlace y por consecuencia el grado de coordinación,

disminuyendo de 12 a 9, 8, 7 e incluso en algunos casos a 6 [22-24]. Estos reacomodos son necesarios para reducir las repulsiones entre iones oxígeno debido al tamaño pequeño del átomo  $A$ , pero no sólo el tamaño del átomo es importante, también la carga del ion juega un papel importante, se ha visto que cargas grandes sobre iones tipo  $A$ , llevan a la formación de una celda romboédrica [23]. La electronegatividad de cada ion también influye de manera importante, ya que define el grado de ionicidad o covalencia del enlace formado, es decir del traslape de orbitales atómicos. Entonces también afecta la energía total de la estructura, minimizando ciertas interacciones y maximizando otras (interacciones coulombicas o de repulsión ion-ion).

Como se describió en la sección anterior, el factor de tolerancia puede dar una idea de la estabilidad de la estructura perovskita, pero ese factor no dice qué tipo de celda cristalina adoptará el material, es entonces cuando se deben considerar los aspectos discutidos en esta sección. Comúnmente factores de tolerancia entre 0.975 y 1.01 darán lugar a estructuras romboédricas siempre y cuando la carga sobre el ion  $A$  sea grande, es decir +2 o +3. Mientras que si  $t$  es mayor que 1, se favorecerá una estructura cúbica, y para  $t < 0.97$  la fase ortorrómbica será estable. Cuando los iones del tipo  $A$  son pequeños o su carga es +1 la distorsión ortorrómbica es la que minimiza la energía reticular.

### **2.3 El sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$**

El  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$  forman una solución sólida en todo el intervalo de composiciones. Este sistema se estudió por primera vez en los años cincuenta por Dilon y Egerton [1-2] y se retomó en los años 90's debido a la preocupación por el cuidado del medio ambiente. Es por ello importante mencionar que la mayoría de componentes piezoeléctricos que se producen en la actualidad se fabrican a base de circonato-titanato de plomo (PZT), debido al bajo costo de producción y a las propiedades piezoeléctricas muy superiores a cualquier otro material que posea estas cualidades. Sin embargo, durante el procesamiento, la contaminación con plomo es severa, ya que el óxido de plomo se pierde con facilidad a elevadas temperaturas; además hay que considerar la gran cantidad de "basura" electrónica que se produce anualmente como resultado de la finalización de la vida útil de una gran variedad de dispositivos electrónicos.

A pesar de que el sistema  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  fue estudiado desde hace varias décadas, fue hasta el año de 2004 en que el sistema se retomó para su investigación intensiva después de la publicación de un grupo de investigadores de los laboratorios de la empresa japonesa Toyota encabezados por Y. Saito [25]. El abandono del estudio de este material durante años, se debió básicamente a que el sistema tiene un inconveniente, la síntesis de la fase pura es muy complicada. Esta problemática tiene que ver con la volatilización de potasio y sodio durante el tratamiento térmico de los materiales precursores. Esta pérdida de elementos alcalinos lleva a la inevitable formación de fases secundarias que afectan directamente las propiedades eléctricas de las cerámicas finales.

La composición que se ha investigado con mayor intensidad desde los primeros estudios es  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , ya que en esta composición o cualquiera que se encuentre muy próxima a ésta, presenta las mejores propiedades piezoeléctricas.

En años recientes después de retomar el estudio de materiales libres de plomo, se ha intentado una serie de modificaciones con la finalidad de mejorar las propiedades piezoeléctricas del material. Pero antes de abordar los diferentes estudios que se han realizado en el sistema, hay que describir el diagrama de fases  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  para entender el comportamiento del mismo.

En el diagrama de fases de la solución sólida se observa que el  $\text{KNbO}_3$  es un material ferroeléctrico a temperatura ambiente posee una celda ortorrómbica. En el proceso de enfriamiento del material, éste presenta una serie de transiciones, pasando de cúbica paraeléctrica a tetragonal ferroeléctrica alrededor de los  $435^\circ\text{C}$ , de tetragonal a ortorrómbica aproximadamente a los  $220^\circ\text{C}$ , y de ortorrómbica a rombohedral aproximadamente a  $-12^\circ\text{C}$ , como se observa en la figura 2.7. En el sistema  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  se forma una solución sólida en todo el intervalo de composiciones posibles, con estructura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), y existen varios límites entre diversas fases ortorrómbicas alrededor de 52.5 %, 67.5 % , 82.5% y 98% de  $\text{NaNbO}_3$ . A pesar de que nominalmente las diferentes soluciones sólidas cristalizan en una celda ortorrómbica, pueden sufrir ligeras distorsiones y describirse como una celda monoclinica [26].

La composición  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ , de acuerdo con el diagrama de fases es isoestructural al  $\text{KNbO}_3$  (grupo espacial  $Amm2$  con parámetros de celda  $a=0.5697$  nm,  $b=0.3971$  nm,  $c=0.5721$  nm). La temperatura de Curie se encuentra aproximadamente a  $400^\circ\text{C}$ , y conforme se enfría pasa de fase tetragonal a ortorrómbica alrededor de  $200^\circ\text{C}$  y en  $-160^\circ\text{C}$  pasa a romboédrica. Los puntos de fusión de  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$ , son  $1040$  y  $1420^\circ\text{C}$ , respectivamente y para la composición  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  es alrededor de  $1140^\circ\text{C}$ . A grandes rasgos se han mencionado los detalles más relevantes del diagrama de fases  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ , de manera que será más fácil entender las condiciones de sinterización y las propiedades de las cerámicas sintetizadas. Sin embargo, hay que señalar que no existe reporte en la literatura de un diagrama de fases ternario o cuaternario, donde se involucre componentes como  $\text{LiTaO}_3$ , para una mejor descripción de las propiedades de los materiales obtenidos.

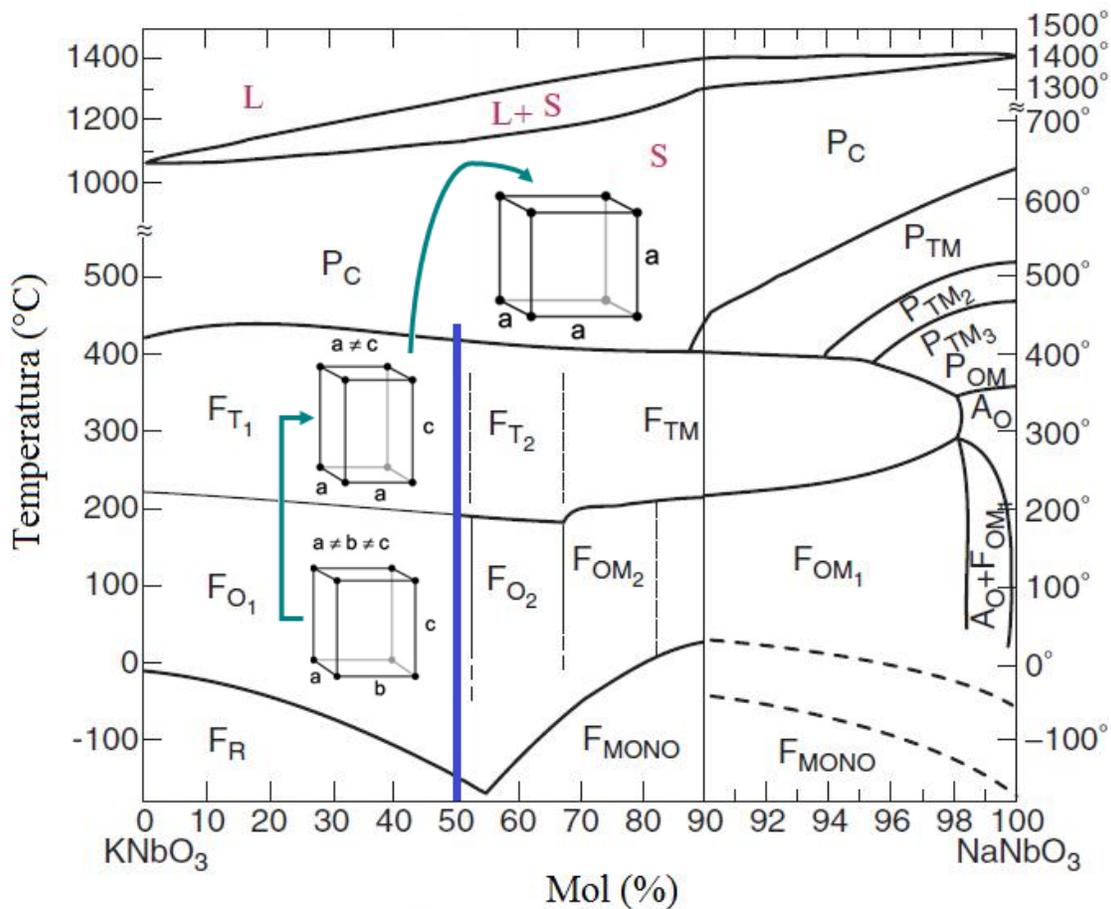


Figura 2.7. Diagrama de fases del sistema  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ [26].

### 2.3.1 Elementos sustitucionales y agentes dopantes

La composición mas estudiada en el sistema  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  es  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN). En los diversos trabajos se reportan propiedades como  $k_p$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  y  $\tan \delta$  cuyos valores varían entre 0.24-0.40, 80-120 pC/N, 30-40 pC/N y 0.02-0.06, respectivamente [1-2,27-28]. Es muy importante señalar la discrepancia en valores entre los diferentes autores, a pesar de que la gran mayoría utiliza el método convencional para la síntesis de los materiales y temperaturas de sinterización muy similares. Esto puede ser debido a que hay ligeras diferencias de un autor a otro durante el procesamiento, ya que los carbonatos son higroscópicos y si no se realiza un secado previo adecuado esto puede influir en la composición final. Además, durante el proceso de polarización cada autor hacer uso de una temperatura y un campo eléctrico aplicado distinto, ya que si las muestras obtenidas no son químicamente puras no soportan grandes campos eléctricos y comienzan a conducir, evitando una polarización adecuada.

Las propiedades reportadas para esta composición son moderados si tomamos en cuenta que un material piezoeléctrico duro de PZT tiene un  $k_p$ ,  $d_{33}$  y  $\tan \delta$ , de 0.42, 150 pC/N y 0.01, aproximadamente.

Hay dos razones principales para que estas propiedades del KNN sean bajas, la primera se debe principalmente a una densificación no eficiente por la pérdida de elementos alcalinos, y la segunda está relacionada con la estructura cristalina del material. Por eso, con la finalidad de mejorar la propiedades del KNN, diversos agentes densificantes se han utilizado, para bajar la temperatura de sinterización. Entre estos agentes, se encuentran diversos óxidos, como  $\text{CuO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  [29-32]. También es común encontrar trabajos donde se agregan titanatos de calcio, magnesio, estroncio y bario [33]. En los siguientes párrafos se abundará sobre el comportamiento de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de KNN con adición de litio, tántalo y antimonio. Estos tres elementos entran en forma sustitucional en las posiciones normales de la perovskita. El litio entra en los sitios *A*, mientras el tántalo y antimonio en los sitios *B* de la estructura. En la siguiente sección se revisa de manera breve la forma en que estos elementos afectan las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas.

### 2.3.2 Efecto del litio, tántalo y antimonio

Algunos elementos como el litio, tántalo y antimonio son los que tienen efectos más importantes y relevantes sobre las propiedades piezoeléctricas del KNN, sobre todo en  $k_p$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  y  $T_C$ .

En la figura 2.8 se muestra una gráfica típica de permitividad dieléctrica en función de la temperatura para la composición estequiométrica  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ . Como ha sido descrito en varios trabajos, esta composición presenta dos transiciones de fase en el intervalo de temperaturas que van de 25 a 500°C [1-2,27,34-35]. La transición de celda ortorrómbica a tetragonal ( $T_{O-T}$ ) alrededor de 200°C, mientras que la transición de estructura tetragonal a cúbica ( $T_C$ ) se encuentra próxima a los 420°C.

El efecto que tiene la adición de pequeñas cantidades de litio en estas dos transiciones es evidente e importante [36-38]. Cuando se agregan cantidades muy cercanas a 5 % mol en sustitución de potasio y sodio para alcanzar una composición próxima a  $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$ , se presenta un desplazamiento en la temperatura  $T_{O-T}$ , la cual se sitúa muy próxima a la temperatura ambiente, mientras  $T_C$  se mueve a temperaturas mayores que la composición base KNN, alcanzando un valor que se aproxima a los 500°C. Este comportamiento se observa en la figura 2.9 para la composición  $0.058LiNbO_3-0.942[(Na_{0.535}K_{0.480})NbO_3]$ . El motivo por el cual se modifican las temperaturas de las dos transiciones se debe primordialmente a que el litio (0.92Å) es mucho más pequeño que el potasio y/o sodio (1.64 y 1.39Å, respectivamente), dando lugar a una considerable distorsión de la red cristalina, donde el litio tiende a disminuir su coordinación. El sitio A dodecaédrico se ve distorsionado favoreciendo una estructura tetragonal sobre la ortorrómbica debido a la diferencia de radios iónicos.

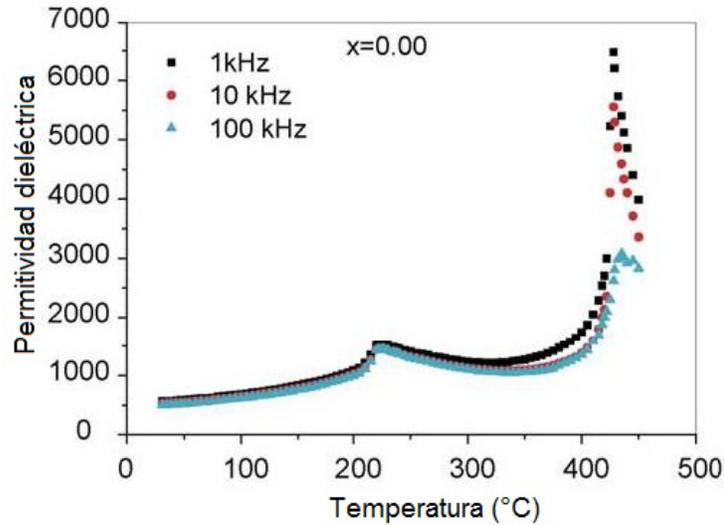


Figura 2.8. Permitividad dieléctrica en función de la temperatura en la composición KNN [34].

De la misma manera que el litio tiene efectos importantes en las transiciones de fase, sus efectos sobre las propiedades piezoeléctricas son igualmente importantes, tanto  $k_p$  como  $d_{33}$  se incrementan, alcanzando valores que rondan 0.4 y 200 pC/N, respectivamente [36-37]. Sin embargo, a pesar que se han incrementado considerablemente  $k_p$  y  $d_{33}$ , la tangente de pérdidas aún se encuentra por arriba de 0.03 lo cual es casi 6 veces más que para un PZT, cuyo valor está muy próximo a 0.005.

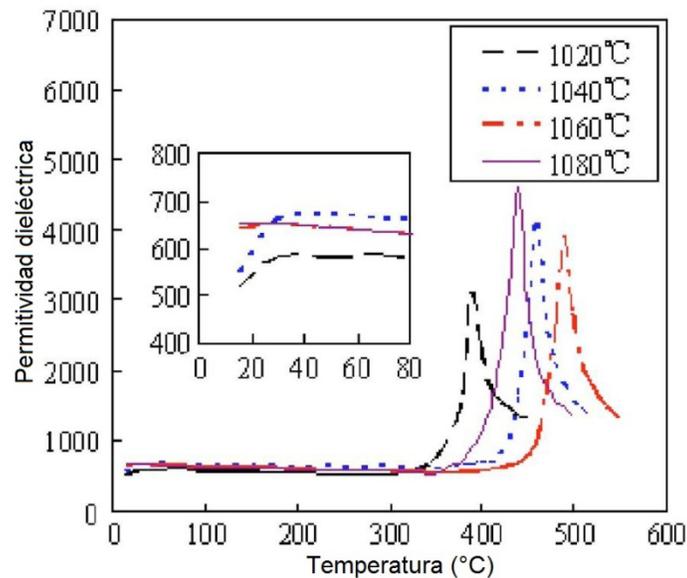


Figura 2.9. Permitividad dieléctrica en función de la temperatura de 0.058LiNbO<sub>3</sub>-0.942[(Na<sub>0.535</sub>K<sub>0.480</sub>)NbO<sub>3</sub>] [37].

Como se ha remarcado, el litio incrementa las propiedades piezoeléctricas y modifica las transiciones de fase en el KNN. No obstante, hay que subrayar que el  $\text{LiNbO}_3$  posee una estructura cristalina distinta a la perovskita, denominada ilmenita, la cual es una estructura romboédrica a temperatura ambiente con grupo espacial  $R3c$  [39], tiene un punto de fusión alto ( $1255^\circ\text{C}$ ), una densidad de  $4.64 \text{ gr/cm}^3$ , temperatura de Curie de  $1140^\circ\text{C}$ , contante dieléctrica  $\epsilon_{33}^T=30$  y una polarización espontánea de  $71 \mu\text{C/cm}^2$ . Esta estructura también se basa en la construcción de octaedros, pero además tiene unidades estructurales como  $\text{LiO}_6$  y  $\square\text{O}_6$ , donde  $\square$  representa una vacancia [40], estas diferencias substanciales entre el niobato de litio y el KNN se reflejan en el proceso de síntesis, donde es muy frecuente la aparición de fases secundarias que se mantienen aún después del sinterizado, y que afectan la piezoelectricidad de las cerámicas. Si no es posible eliminar la o las fases secundarias, lo deseable es disminuir su presencia al mínimo, de tal manera que las propiedades piezoeléctricas no se vean influenciadas de forma considerable.

Es por ello que se ha propuesto también agregar al mismo tiempo tántalo y/o antimonio.

El tántalo, en la tabla periódica, se encuentra en el mismo grupo que el niobio (5B), y el comportamiento químico es muy similar, de hecho en la naturaleza ambos se encuentran juntos formando un mineral, que consta de mezclas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en cantidades variables [41]. Otro punto importante es que su radio iónico ( $0.64\text{\AA}$ ) es el mismo que para el niobio, y sólo el niobio es ligeramente más electropositivo (1.6 contra 1.5 del tántalo).

Por otro lado, el antimonio, se encuentra en el grupo (5A) y tiene un estado de oxidación de +5. Este elemento entra en posiciones que corresponden normalmente al niobio, esto debido al tamaño del ion  $\text{Sb}^{+5}$  ( $0.6 \text{ \AA}$  con una coordinación de 6).

Tanto el  $\text{Ta}^{+5}$  como el  $\text{Sb}^{+5}$  tienen efectos positivos en las propiedades piezoeléctricas como  $k_p$ ,  $d_{33}$ , y  $d_{31}$ . Por otro lado, las dos transiciones de fase de la composición KNN se ven afectadas de diferente manera comparando cuando se agrega solamente litio. La transición  $T_{\text{O-T}}$  se desplaza al igual que con litio, a temperaturas menores, mientras que  $T_C$  también disminuye a diferencia que con el litio. Esto se observa en la figura 2.10.

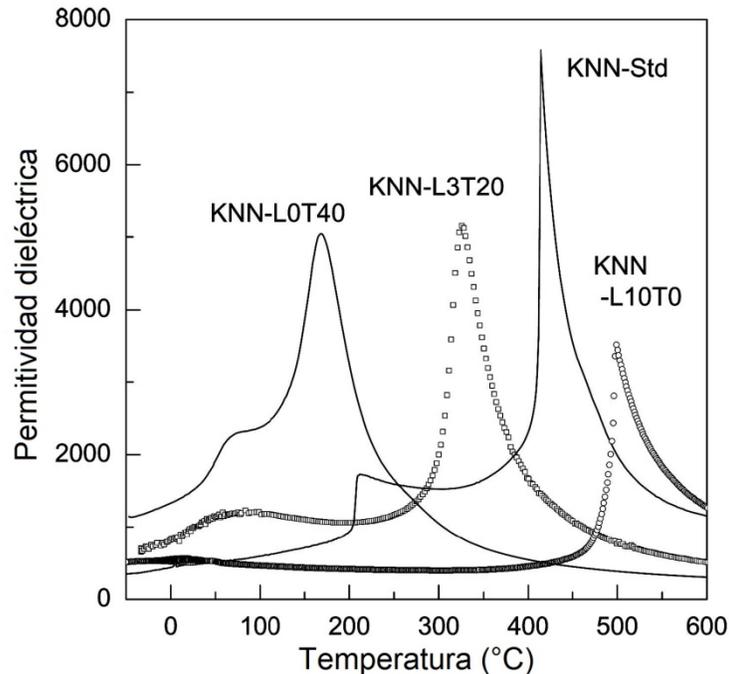


Figura 2.10. Permittividad dieléctrica en función de la temperatura para KNLNT [42].

### 2.3.3 Efecto sobre el tipo de transición

El efecto de los diferentes elementos sobre todo los que sustituyen la posición B, no sólo se observa en la  $T_C$ , sino también en la magnitud de la permitividad dieléctrica en la transición y en el tipo de transición, ya que puede pasar de una transición de tipo puramente ferroeléctrica a una de tipo relaxor [43-44]. Se cree que el comportamiento difuso en  $T_C$  se debe a una coalescencia de varias transiciones en una sola, con ligeras diferencias, relacionada con los diferentes valores de  $\epsilon$ . Sin embargo, aún no se encuentra una explicación adecuada a este efecto. Además de la difusividad de la permitividad dieléctrica próxima a  $T_C$ , en los materiales tipo relaxores existe una dependencia con la frecuencia, normalmente se observa que cuanto más baja la frecuencia en la medición la permitividad dieléctrica se recorre a valores más bajos de  $T$ .

Además de modificarse el comportamiento de  $\epsilon$ , se ha observado que los parámetros piezoeléctricos se mejoran cuando se tiene un material relaxor, no obstante para ciertas aplicaciones se debe evitar este comportamiento.

Para medir el grado de difusividad en un material, normalmente se debe graficar  $1/\varepsilon$  en función de la temperatura, y tomar el intervalo de temperatura para la cual se cumple la siguiente ecuación [43]:

$$\varepsilon' = \frac{C_W}{T-T_0} \quad (2.2)$$

donde  $\varepsilon'$  es la permitividad o constante dieléctrica,  $T_0$  es la temperatura de de Curie-Weiss y  $C_W$  es la constante de Curie. La gran mayoría de los materiales ferroeléctricos tradicionales obedecen esta ecuación cuando  $T > T_C$ .

## 2.4 Piezoelectricidad y parámetros que describen a los materiales piezoeléctricos

El fenómeno de la piezoelectricidad se remonta hasta 1880 cuando los hermanos Curie descubrieron que en la superficie de ciertos cristales como la turmalina y la sal de rochelle se generaba una carga eléctrica si se sometían a cargas mecánicas. Para entonces los hermanos Curie ya asociaban este fenómeno con la simetría de los cristales, lo cual se comprobaría muchos años más tarde.

El término piezoelectricidad deriva del griego: *piezo* que significa *presionar*, entonces se dice que la piezoelectricidad es la generación de una diferencia de potencial cuando una presión mecánica se aplica a ciertos materiales cristalinos denominados *materiales piezoeléctricos*, a este efecto se nombra efecto directo. Sin embargo, estrictamente hablando, el término no describe de manera completa las propiedades de estos materiales, ya que no solamente se puede obtener una diferencia de potencial aplicando una presión y/o tensión; también es posible generar una deformación del material cuando un campo eléctrico se aplica a través de los electrodos de un material piezoeléctrico, denominado efecto inverso. Ambos efectos se expresan matemáticamente mediante las siguientes ecuaciones [18]:

$$D_n = d_{nj}T_j + \varepsilon_{nm}^T E_m \quad (2.3) \text{ Efecto directo}$$

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \quad (2.4) \text{ Efecto inverso}$$

donde  $D$  es el desplazamiento eléctrico o polarización,  $E$  es el campo eléctrico,  $T$  la tensión mecánica o esfuerzo y  $S$  la deformación. Los otros términos en cada una de estas ecuaciones se definen más adelante.

La piezoelectricidad puede estudiarse en materiales en forma de monocristales o muestras policristalinas, esta última forma del material es la más económica de producir, por lo que es de mayor relevancia para su estudio.

El desempeño de los materiales piezoeléctricos se evalúa mediante una serie de parámetros que describen la eficiencia para transformar energía mecánica en eléctrica y viceversa, y de otros que determinan el grado de deformación del material bajo la acción de fuerzas o campos en distintas direcciones. Estos parámetros están relacionados con las propiedades particulares de cada material, su composición y de su estructura cristalina. Por otra parte, la geometría y dimensiones de las piezas tienen relación directa con las frecuencias de resonancia y antiresonancia de la muestra, estas frecuencias se determinan de la curva de impedancia o admitancia en función de la frecuencia.

A continuación se definen algunos de los parámetros más importantes que se miden en un material piezoeléctrico en su forma policristalina, así como la relación que guardan con la geometría de los materiales.

$k$ , factor de acoplamiento electro-mecánico, determina la eficiencia de un material piezoeléctrico para convertir la energía mecánica en eléctrica o viceversa. En forma matemática la fórmula es

$$k = \sqrt{\frac{\text{Energía _ convertida}}{\text{Energía _ su min istrada}}} \quad (2.5)$$

Tomando en cuenta que la conversión de energía no se realiza al 100 %, la magnitud de  $k$  siempre es menor que 1, si la conversión fuera completa el límite es 1 que significa la conversión total de una forma de energía en otra.  $k$  puede tener diferentes subíndices, dependiendo de la dirección en que se mida y de la polarización del material. Para una muestra circular de diámetro  $d$  y espesor  $t$  los siguientes parámetros  $k$  son representativos:

$k_p$ , es el factor de acoplamiento electro-mecánico radial cuando la polarización de la muestra es a lo largo del eje  $z$  (dirección 3) y la vibración del material es de manera radial como se muestra en la figura 2.11, cuando se aplica un campo eléctrico  $E$  en la misma dirección en la cual el material ha sido polarizado y tiene polarización remanente  $P_r$ .

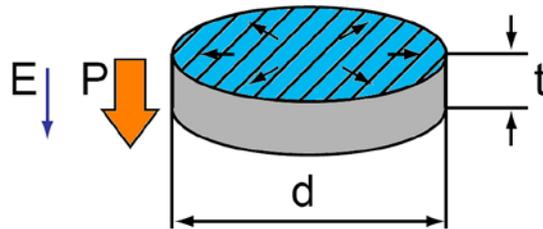
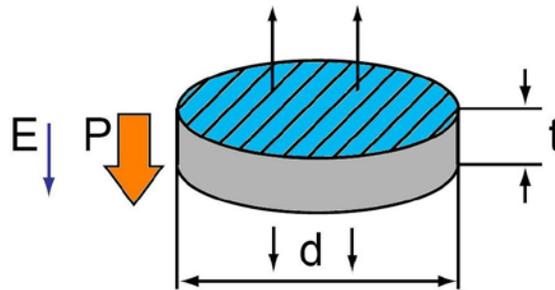


Figura 2.11. Resonancia radial en una muestra circular y polarizada en la dirección del espesor.

$k_t$ , en la misma muestra circular, cuando se produce la distorsión a lo largo del espesor  $t$  el factor de acoplamiento se denomina  $k_t$ , y las características de vibración, polarización y dirección del campo eléctrico aplicado se muestran en la figura 2.12.



2.12. Resonancia en la dirección del espesor.

La magnitud del parámetro  $k_p$  puede variar considerablemente en una misma familia de compuestos, dependiendo de la composición y del grado de densificación. Por ejemplo, para la familia de compuestos denominada PZT (circonato-titanato de plomo),  $k_p$  puede tener valores desde 0.39 para un PZT sin agentes dopantes y hasta 0.7 cuando se agrega lantano [31].

$d$ , denominada constante de carga piezoeléctrica, está definida como la polarización generada en un material por unidad de presión aplicada. Alternativamente, es definida como la deformación mecánica que experimenta el material por unidad de campo eléctrico aplicado. Esta constante tiene dos subíndices, el primer subíndice indica la dirección de la polarización generada en el material, o la dirección del campo eléctrico aplicado. El segundo subíndice, se refiere, respectivamente, a la dirección de la presión aplicada o la dirección de la deformación producida. Las dos constantes con mayor relevancia son:

$d_{33}$ , es la polarización inducida por unidad de presión en la dirección 3, o la deformación inducida por unidad de campo eléctrico en la dirección 3. Este parámetro se define matemáticamente como

$$d_{33} = g_{33} \varepsilon_{33}^T \quad (2.6)$$

$d_{31}$ , es la polarización inducida en la dirección 3 por unidad de presión aplicada en la dirección 1, o la deformación mecánica inducida en la dirección 1 por unidad de campo eléctrico aplicado en la dirección 3. Cuando un material se desea aplicar en sensores, una de las constantes que debe maximizarse es  $d_{33}$  (o  $d_{31}$ ), un valor deseado se encontraría por arriba de los 170 pC/N (pC =  $10^{-12}$  Coulomb). Si el sensor no estará sujeto a variaciones considerables de temperatura, no basta con que  $d$  sea lo suficientemente grande, hay que garantizar que este valor no cambie drásticamente durante la medición.

$g$ , la constante piezoeléctrica de voltaje está definida como el campo eléctrico generado en un material por unidad de carga mecánica aplicada (presión). Una definición alternativa es la deformación mecánica que experimenta un material por unidad de campo eléctrico aplicado.

$g_{33}$ , es el campo eléctrico inducido en la dirección 3 por unidad de presión aplicada en la dirección 3, o la deformación en la dirección 3 por unidad de campo eléctrico aplicado en la dirección 3.

$g_{31}$ , es el campo eléctrico inducido en la dirección 3 por unidad de presión aplicada en la dirección 1, o la deformación en la dirección 1 por unidad de campo eléctrico aplicado en la dirección 3. En un generador basado en piezoeléctricos,  $g$  es un parámetro muy importante,

ya que indica la diferencia de potencial producida por unidad de fuerza aplicada, entre más grande sea  $g$ , mayor voltaje se producirá.

$\epsilon_{ij}$ , es la permitividad dieléctrica, y se define como el desplazamiento dieléctrico por unidad de campo eléctrico aplicado. El primer subíndice indica la dirección del desplazamiento dieléctrico y el segundo la dirección del campo eléctrico.

$\epsilon^T_{33}$ , permitividad dieléctrica en la dirección del espesor en una muestra radial a esfuerzo o tensión mecánica constante ( $T = 0$ ). Dependiendo de la aplicación específica, se desea que la constante dieléctrica sea grande o pequeña, si se desea un simple capacitor,  $\epsilon$  debe ser grande. Mientras que en aplicaciones de alta potencia, como en motores, deber ser pequeña. Afortunadamente, se puede elegir entre un número considerable de composiciones en las que la permitividad dieléctrica puede ir de 100 hasta  $\sim 30000$ .

$s_{ij}$ , (el *compliance*) es la deformación por unidad de tensión aplicada. Es el recíproco del módulo de elasticidad. El primer subíndice indica la dirección de la deformación y el segundo la dirección del esfuerzo.

$s^E_{11}$ , es el *compliance* para un esfuerzo y una deformación en la dirección 1 bajo condiciones de campo eléctrico constante. Para los materiales que estarán sujetos a esfuerzos mecánicos, como en los transformadores piezoeléctricos, se requiere que este valor sea pequeño, esto indica que es lo suficientemente resistente para soportar deformaciones mecánicas.

Los términos definidos anteriormente representan las propiedades más relevantes que caracterizan a un material piezoeléctrico cuando presenta una forma circular, que son las muestras que se prepararán en nuestro caso. Por otro lado, no todas las propiedades mencionadas se determinarán. Cuando se tiene que caracterizar una muestra en forma de barra o cilindro, la cantidad de parámetros se incrementan ya que las condiciones de medición cambian. En la figura 2.13 se muestran las posibles geometrías y los parámetros que se determinan en cada geometría.

Modos de vibración piezoeléctrica				
Modo de vibración	Dimensiones		Parámetros a calcular	
	L - Longitud T - Espesor	W - Ancho D - Diámetro	Piezoeléctricas	Mecánicas
Modo transversal		$Th, W < L/5$	$k_{31}, d_{31}, g_{31}, \epsilon_{33}^T$	$s_{11}^D, s_{11}^E, Q_{31}$
Modo radial		$D > 10Th$	$k_p, \epsilon_{33}^S, \epsilon_{33}^T$	$\sigma^F, s_{12}^E, Q_p$
Modo espesor		$D > 10Th$	$k_t, \epsilon_{33}^S$	$c_{33}^D, c_{33}^E, s_{13}^E, Q_t$
Longitudinal		$D < L/2.5$	$k_{33}, d_{33}, g_{33}, \epsilon_{33}^T$	$s_{33}^D, s_{33}^E, Q_{33}$
Modo en corte		$L > 3.5(Th, W)$	$k_{15}, d_{15}, g_{15}, \epsilon_{11}^T, \epsilon_{11}^S$	$c_{55}^D, s_{55}^D, s_{55}^E, Q_{15}$

Dirección de la polarización

Dirección del desplazamiento

Figura 2.13. Diferentes geometrías y parámetros piezoeléctricos determinados.

## 2.5 Materiales piezoeléctricos no ferroeléctricos

El fenómeno de piezoelectricidad no sólo se presenta en los materiales ferroeléctricos, también en materiales como el cuarzo, ZnO y AlN [45]. Estos materiales son de gran interés en la fabricación de películas delgadas. A diferencia de los materiales ferroeléctricos, la polarización se realiza mediante la aplicación de esfuerzos mecánicos. La polarización se genera debido a la disposición que guardan los átomos en la estructura. En la figura 2.14, se presenta la estructura del ZnO. El cinc y oxígeno forman un anillo hexagonal, donde el Zn y O forman tetraedros ( $ZnO_4$ ), estos tetraedros se superponen mutuamente en un arreglo

ordenado. El átomo de Zn tiene un átomo de oxígeno inmediatamente por arriba y tres más por debajo, formando la base del tetraedro. Cuando esta geometría del compuesto se somete a una presión, los ángulos de los enlaces O-Zn-O, se modifican, cambiando las distancias y por ello, desplazando los extremos de las cargas positiva y negativa, generando dipolos eléctricos. La orientación del dipolo dentro del tetraedro depende si la carga es de compresión o tensión, en ambos casos la carga desarrollada en los extremos, se invierte.

Esto se observa en la figura 2.15. Cuando el esfuerzo aplicado es de compresión las distancias de los enlaces O-Zn-O se hacen más cortas, ya que se comprime con mayor facilidad el enlace que se encuentra por arriba, y se desarrolla una carga positiva en la base del tetraedro, mientras que si se aplica una fuerza de tensión, los enlaces se alargan, invirtiendo el signo de las cargas desarrolladas.

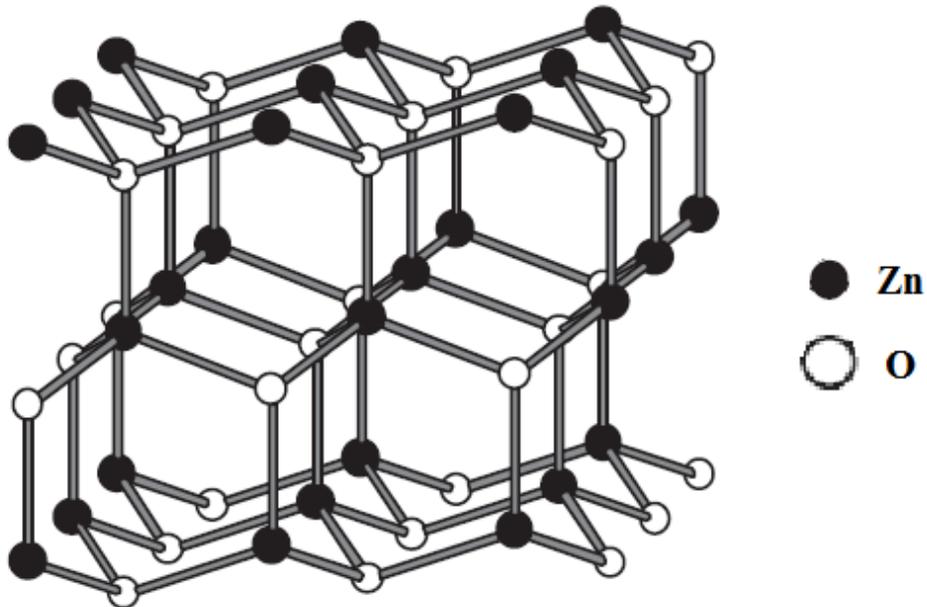


Figura 2.14. Disposición de los átomos de oxígeno y cinc en la estructura de ZnO [45].

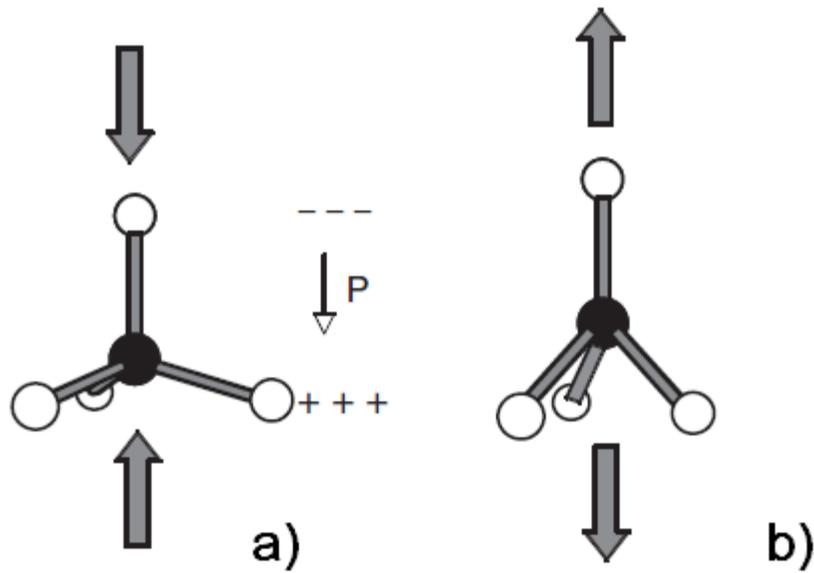


Figura 2.15. Polarización de un tetraedro de ZnO<sub>4</sub> bajo una carga de a) compresión y b) tensión [45].

El cuarzo, ZnO y AlN, tienen propiedades piezoeléctricas muy bajas, sin embargo tienen la ventaja que son muy estables y soportan esfuerzos mecánicos y variaciones en temperatura, por ello se utilizan en resonadores y relojes de precisión. Por otro lado, debido a que sus propiedades son extremadamente bajas comparadas con los materiales ferroeléctricos, no pueden ser utilizados en sensores, transductores, actuadores, transformadores, generadores, etc., para ello habría que agregar un mecanismo para amplificar la señal. Es por esta razón que la gran mayoría de dispositivos piezoeléctricos están contruidos con materiales ferroeléctricos. Además, las propiedades de los materiales piezoeléctricos no ferroeléctricos son anisotrópicas, es decir, para obtener una máxima respuesta es idóneo tener una orientación preferencial y trabajar con monocristales. En materiales policristalinos, el efecto piezoeléctrico se cancelaría, no produciendo una polarización neta, es por ello que los materiales piezoeléctricos no ferroeléctricos se utilizan en forma de monocristales.

## 2.6 Materiales ferroeléctricos

El fenómeno de ferroelectricidad se presenta en una clase especial de materiales. Dentro de los 32 grupos puntuales, 21 son no-centrosimétricos, de estos 20 son piroeléctricos, y sólo 10 son ferroeléctricos. El fenómeno de ferroelectricidad en un material se describe como la existencia de dipolos eléctricos en las celdas individuales del sólido, la existencia de estos dipolos eléctricos es posible debido a la capacidad del átomo central de la celda unitaria para moverse en ciertas direcciones preferenciales dependiendo de la estructura cristalina, el desplazamiento de este átomo central es del orden de  $0.1 \text{ \AA}$  [45]. Este desplazamiento parece pequeño pero si consideramos la gran cantidad de celdas unitarias por centímetro cúbico, el desplazamiento total de un material en bulto es suficiente para que tenga aplicaciones prácticas. En compuestos como PZT y KNN, el átomo central que se desplaza dentro de la estructura y que es responsable de la piezoelectricidad, es titanio, circonio y niobio, respectivamente. En la figura 2.16 se muestran celdas unitarias de PZT, cúbica ( $T > T_C$ ) y tetragonal ( $T < T_C$ ).

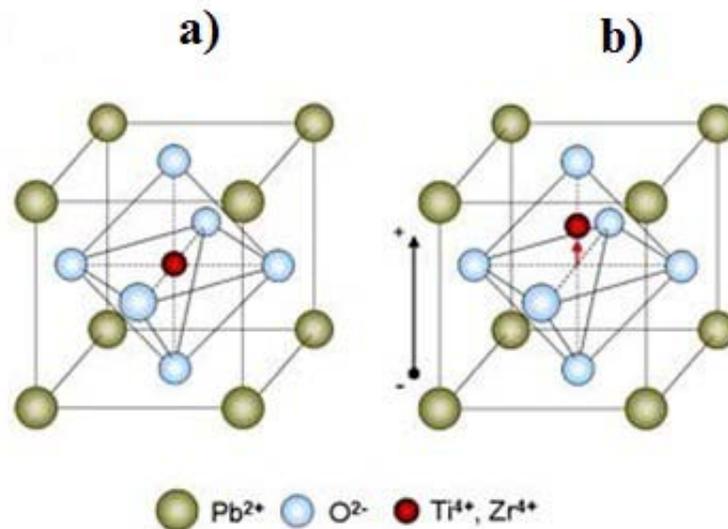


Figura 2.16. Celdas unitarias de PZT, a) celda cúbica para-eléctrica, b) tetragonal ferroeléctrica.

En el material existen zonas donde un gran número de celdas cristalinas tienen la misma orientación de los dipolos eléctricos, estas zonas reciben el nombre de *dominios ferroeléctricos*, sin embargo en materiales ferroeléctricos policristalinos, los dipolos formados dentro de un dominio se cancelan con los dominios vecinos ya que se tiene un arreglo desordenado y en general los dipolos se anulan, dando como resultado una polarización resultante cero.

La aplicación de un campo eléctrico permite la orientación de la polarización de los dominios ferroeléctricos en la dirección del campo aplicado. La aplicación de este campo se realiza a una temperatura considerablemente por encima de la temperatura ambiente ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ) por periodos de tiempo que van de 10 a 30 minutos, y cuya magnitud puede variar entre 2 y 6 kilovoltios por milímetro de espesor de la muestra, dependiendo del material, si es ferroeléctricamente suave o duro. Una vez retirado el campo, la polarización de los diversos dominios no vuelve a su estado inicial, quedando una polarización remanente  $P_r$ , como se muestra en la figura 2.17. Pero esta polarización remanente no es la característica más importante o el parámetro que define la ferroelectricidad de un material, es la posibilidad de invertir esta polarización mediante la aplicación de un campo de dirección opuesta, el proceso completo de polarización, inversión del campo eléctrico, polarización en la dirección opuesta y nuevamente inversión del campo eléctrico, completan un ciclo completo denominado, ciclo de histéresis ferroeléctrico. El comportamiento del material ferroeléctrico durante la construcción completa del ciclo fenomenológicamente es como sigue: al inicio, el material sinterizado consta de dominios orientados al azar dentro del material, cuando se inicia la aplicación del campo eléctrico, la polarización se comporta linealmente con la magnitud del campo, lo que representa la reorientación de dominios de 180 grados en los cuales la polarización se encuentra en la misma dirección del campo sólo que es en sentido opuesto. Para reorientar estos dominios se requiere relativamente poca energía y es por ello que sólo requieren de un campo eléctrico de algunos cientos de voltios para reorientarse. A medida que se va incrementando la magnitud del campo, la polarización se incrementa súbitamente, teniendo un comportamiento no lineal, esta parte del ciclo de histéresis representa la reorientación de dominios denominado *wall motion*, en el campo de los ferroeléctricos, e implica que dominios de más alta energía empiezan a orientarse, por lo general estos dominios son de 60, 79, 90, o 120 grados, dependiendo si la estructura del

material es tetragonal u ortorrómbica o de cualquier otra simetría. Estos dominios disminuyen su volumen a medida que se incrementan los dominios de 180 grados. Una vez que estos dominios de alta energía han alcanzado una polarización máxima de acuerdo a las condiciones del material, la polarización neta del material alcanza un valor de saturación  $P_S$ . Si se siguiera incrementando el campo eléctrico, la polarización ya no es posible que se incremente debido a las condiciones de la propia muestra. Si una vez alcanzada la polarización de saturación, se invierte el campo eléctrico, hay cierto número de dominios que intentan regresar a su estado inicial, sin embargo sólo pocos logran hacerlo y la gran mayoría de los dominios orientados mantienen esta dirección y para un campo eléctrico cero existe la polarización remanente  $P_r$ . Si el campo eléctrico ahora se invierte, un número de dipolos de muy baja energía comienzan a cambiar de orientación en su polarización y para un campo eléctrico denominado *campo coercitivo*  $E_C$  la polarización neta del material es cero; este parámetro es otro valor importante ya que caracteriza si el material es un ferroeléctrico suave o duro, es decir si se requiere un campo eléctrico pequeño o grande para invertir la polarización. Para que un material ferroeléctrico se considere suave debe tener una alta polarización remanente y un bajo campo coercitivo. Una vez alcanzado el valor de  $E_C$ , la curva de histéresis comienza a incrementarse de una manera similar a la primera parte, es decir los primeros dominios que inician la orientación en la dirección del campo son dominios de baja energía, que son aquellos que sólo invierten la dirección en su dipolo, lo cual no implica la expedición de mucha energía. Y, finalmente, los dominios de más alta energía se reorientan hasta alcanzar la polarización de saturación en la parte negativa. El ciclo se completa cuando el campo se invierte en su dirección. El ciclo completo se describe por la trayectoria B-C-D-F-G-H-B de la figura 2.17.

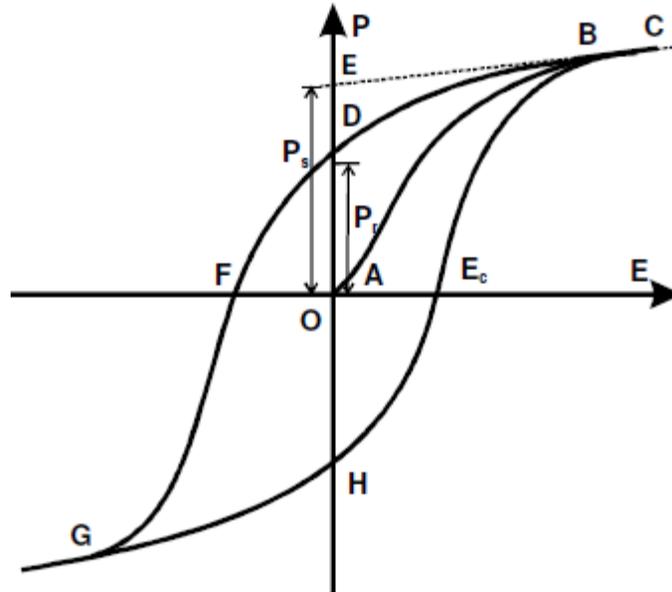


Figura 2.17. Ciclo de histéresis ferroeléctrico.

La presencia de una polarización neta en un material permite que éste sea piezoeléctrico. La piezoelectricidad está relacionada con la capacidad del material para cambiar sus dimensiones en las celdas cristalinas debido a la aplicación de una presión o un campo eléctrico, y esto es sólo posible si existe polarización remanente en un material ferroeléctrico. El cambio en las dimensiones de un material se denomina electrostricción y se puede medir mediante la relación de Poisson o a través de los parámetros definidos con anterioridad, denominado *compliance* ( $s_{ij}$ ), que involucran los cambios en direcciones perpendiculares entre sí.

## 2.7 Estructura cristalina y dominios ferroeléctricos

Como ya se ha revisado en otras secciones de este trabajo, los términos ferroelectricidad, piezoelectricidad y dominios ferroeléctricos están íntimamente relacionados. De igual manera la estructura cristalina de los materiales juega un papel muy importante para que se pueda desarrollar ferroelectricidad y por ende piezoelectricidad en un material. Sin embargo la cristalografía por sí misma no determina la magnitud de los parámetros piezoeléctricos, estos son gobernados por otros factores como la composición, que se ve reflejada en el tipo

de enlace y las distorsiones de la red cristalina. Como ya es sabido, los materiales ferroeléctricos, tienen la característica que son no centro-simétricos. Para entender este aspecto en más detalle hay que recordar que los materiales ferroeléctricos más importantes adoptan la estructura perovskita, esta estructura que se presenta en el mineral  $\text{CaTiO}_3$ , se representa para mayor claridad mediante una estructura cúbica, en donde el átomo de titanio se encuentra localizado en el centro de un espacio octaédrico coordinado por seis oxígenos. Ahora imaginemos por ejemplo al PZT a una temperatura por arriba de su temperatura de Curie, donde adopta al igual que el  $\text{CaTiO}_3$  una estructura cúbica. Cuando el material pasa a una estructura de más baja temperatura como la tetragonal, el átomo de titanio que se encuentra en el espacio rodeado de seis oxígenos, ya no está más en el centro de dicho espacio, se ha movido hacia unos de los seis oxígenos que lo rodean, esto ocurre para disminuir las repulsiones y bajar la energía del sistema bajo las condiciones de presión y temperatura al que se encuentra sometido. Este fenómeno se observó en la figura 2.16. En una celda tetragonal, existen seis posibles direcciones en las cuales se puede desplazar el átomo de titanio. Estas seis direcciones son de la familia  $\langle 001 \rangle$  y están energéticamente degeneradas, por lo cual el sistema puede igualmente adoptar cualquiera de las seis direcciones. Esto conlleva a la formación de regiones de volumen con diferente polarización, a estas regiones se les denomina dominios ferroeléctricos. En una estructura tetragonal pueden existir dominios a  $90^\circ$  y  $180^\circ$  como resultado de las posibles direcciones mencionadas para la polarización. Mientras en una celda ortorrómbica se puedan formar dominios ferroeléctricos a  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  y  $180^\circ$  [46-49].

Los dominios y el efecto de su tamaño ha llevado a establecer algunas teorías sobre su influencia en las propiedades piezoeléctricas de los diversos materiales, algunos autores establecen que las propiedades disminuyen si el tamaño de los dominios se incrementa. Por otro lado algunos investigadores [46] han encontrado en  $\text{KNbO}_3$  que esto sucede sólo para ciertas direcciones. Es por ello que aún hay mucho que estudiar sobre este tema. En la figura 2.18 se observan dominios ferroeléctricos de  $180^\circ$  en  $\text{LiTaO}_3$  un material con propiedades ferroeléctricas y ópticas muy interesantes.

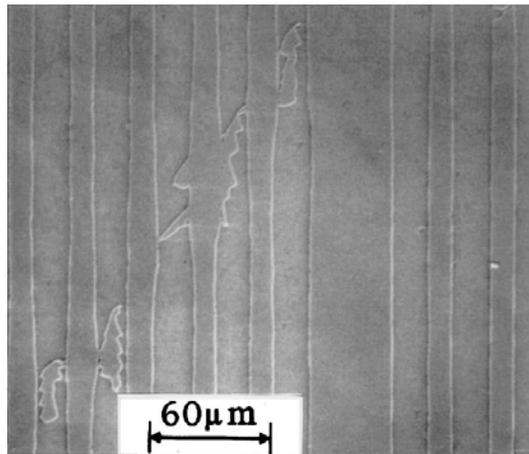


Figura 2.18. Dominios ferroeléctricos en  $\text{LiTaO}_3$  [47].

Ya hemos visto que para una celda tetragonal existen seis posibles direcciones para la polarización espontánea del material.

Si bajamos la simetría del cristal y consideramos una celda ortorrómbica, en esta estructura los átomos de titanio (tomando como ejemplo el PZT) se desplazarían en la familia de direcciones  $\langle 110 \rangle$  esto corresponde al espacio entre dos de los seis oxígenos del octaedro, entonces hay 12 direcciones de este tipo, y estas doce direcciones son energéticamente equivalentes, es por ello que sería más fácil encontrar una dirección en el mismo sentido que el campo aplicado durante el proceso de polarización y en principio se esperaría mejores propiedades en el material. Pero esto no necesariamente es así, ya que las propiedades piezoeléctricas dependen de otras variables. En la figura 2.19 se muestran las direcciones en las cuales se presentaría la polarización espontánea en una estructura ortorrómbica.

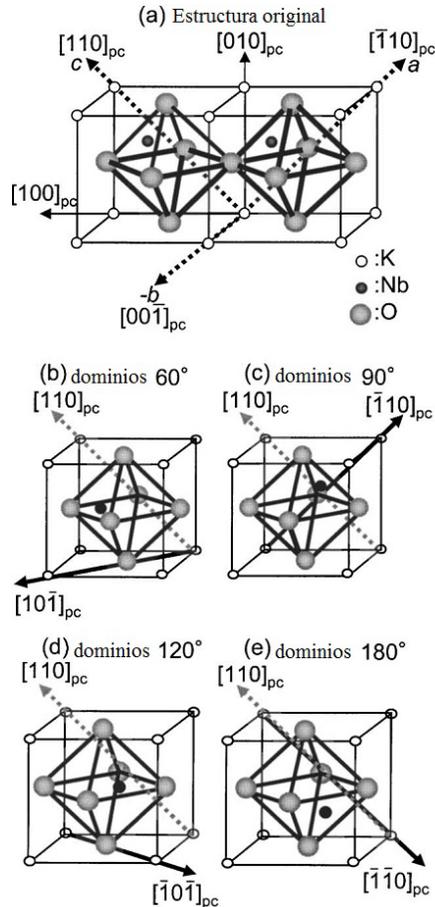


Figura 2.19. Posibles dominios ferroeléctricos en una estructura ortorrómbica ( $\text{KNbO}_3$ ) [46].

## 2.8 Aplicaciones de los materiales piezoeléctricos

Los materiales piezoeléctricos tienen un gran número de aplicaciones, en sensores, transformadores, transductores, actuadores, etc. [18,50-54]. En cualquiera que sea su aplicación, funcionan usando el efecto directo (generador) o inverso (motor) de un piezoeléctrico. Cada aplicación demanda ciertas características, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se utilizará. Actualmente, la mayor parte de los materiales piezoeléctricos se aplican en “bulto” y solo en memorias se está desarrollando la tecnología de películas delgadas.

En su aplicación en transformadores, los materiales piezoeléctricos, tienen mucha importancia ya que con la tendencia a la miniaturización de los dispositivos electrónicos, se requiere de transformadores más pequeños, con alto rendimiento, estabilidad, etc. Esto no se

puede lograr con los transformadores electromagnéticos, ya que cuanto más pequeños, sus pérdidas por calor se incrementan drásticamente [50], así es que actualmente se están investigando diversas geometrías [50-53] de transformadores para encontrar el mejor desempeño de los materiales piezoeléctricos. En la figura 2.20 se muestran dos geometrías de transformadores, rectangular y circular.

Otro de los dispositivos de gran importancia son los actuadores. Al igual que con los transformadores, la tendencia es disminuir el tamaño de estos dispositivos [54-55]. Una manera de construir un actuador para maximizar su respuesta sin la necesidad de un amplificador, es el acumular varias capas de material piezoeléctrico, o colocar varios actuadores en paralelo. Estos dos arreglos se presentan en la figura 2.21.

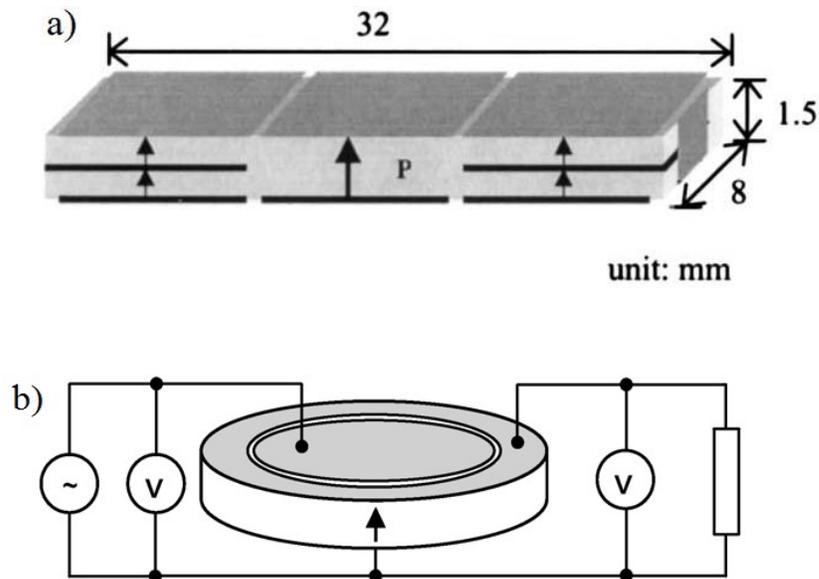


Figura 2.20. Dos variantes de transformadores piezoeléctricos: a) rectangular, b) circular [50-51].

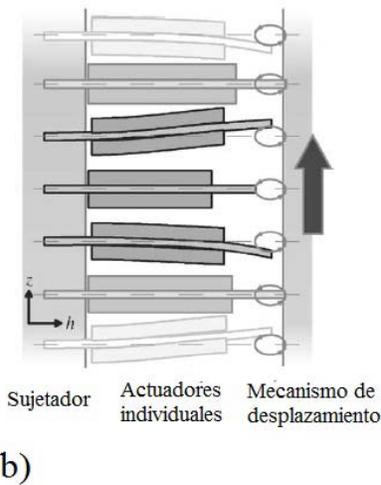
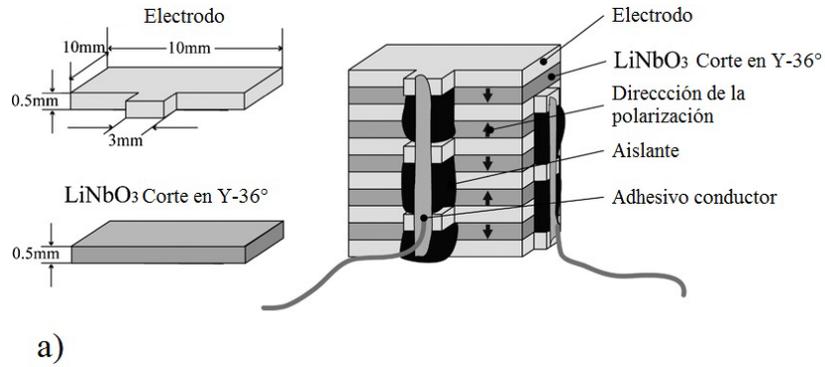


Figura 2.21. Actuadores piezoeléctricos: a) multicapa, b) arreglo multi-actuadores en paralelo [54-55].

Se han mencionado algunos de los dispositivos que se pueden construir con los materiales piezoeléctricos, sin embargo, con el desarrollo de la tecnología se están demandando en mayor cantidad nuevas aplicaciones de estos materiales, por lo cual el crecimiento de esta área de los electro-cerámicos se incrementará exponencialmente, por ello la importancia de la investigación de nuevos materiales, que tengan un mejor desempeño, pero que al mismo tiempo no sean agresivos con el medio ambiente o que su impacto se reduzca al mínimo.

---

**Bibliografía**

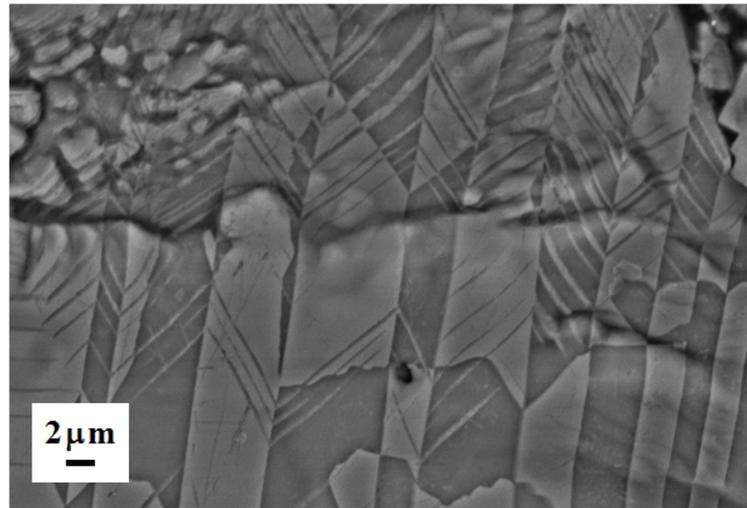
- [1] L. Egerton and D. M. Dillon. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium Sodium Niobate. *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 438–442.
- [2] R. E. Jaeger and L. Egerton. Hot Pressing of Potassium–Sodium Niobates. *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 209–213.
- [3] M. N. Rahaman. Ceramic processing and sintering. segunda edición, editorial Marcel Dekker, New York, 2006.
- [4] Y. Shiratori, A. Magrez, C. Pithan. Particle size effect on the crystal structure symmetry of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ . *J. Europ. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2075–2079.
- [5] C. Pithan, Y. Shiratori, J. Dornseiffer, F. Haegel, A. Magrez, R. Waser. Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline  $(K_x,Na_{1-x})NbO_3$  powders. *J. Cryst. Growth* 280 (2005) 191–200.
- [6] A. Chowdhury, J. Bould, Y. Zhang, C. James, S. J. Milne. Nano-powders of  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  made by a sol–gel method. *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 209–215.
- [7] A. Chowdhury, S. O’Callaghan, T. A. Skidmore, C. James, S. J. Milne. Nanopowders of  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  Prepared by the Pechini Method. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 758–761.
- [8] E. R. Camargo, E. Longo, E. R. Leite. Synthesis of Ultra-Fine Columbite Powder  $MgNb_2O_6$  by the Polymerized Complex Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17 (2000) 111–121.
- [9] B. Lee, S. Komarneni. Chemical Processing of Ceramics. Second Edition, 2005, editorial CRC Press, pp 140-160.
- [10] C. Sun, X. Xing, J. Chen, J. Deng, L. Li, R. Yu, L. Qiao, G. Liu. Hydrothermal Synthesis of Single Crystalline  $(K,Na)NbO_3$  Powders. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1884–1888.
- [11] J.H. Lv, M. Zhang, M. Guo, W.C. Li. Hydrothermal Synthesis and Characterization of  $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$  Powders. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (2007) 571–577.
- [12] N. Liu, K. Wang, J.F. Li, Z. Liu. Hydrothermal Synthesis and Spark Plasma Sintering of  $(K, Na)NbO_3$  Lead-Free Piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1884–1887.
- [13] Y. Zhou, J. Yu, M. Guo, M. Zhang. Microwave Hydrothermal Synthesis and Piezoelectric Properties Investigation of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  Lead-Free Ceramics. *Ferroelectrics* 404 (2010) 69–75.
- [14] E. R. Camargo, M. Popa, M. Kakihana. Sodium Niobate ( $NaNbO_3$ ) Powders Synthesized by a Wet-Chemical Method Using a Water-Soluble Malic Acid Complex. *Chem. Mater.* 14 (2002) 2365–2368.
- [15] E. R. Camargo, M. Kakihana. Chemical Synthesis of Lithium Niobate Powders ( $LiNbO_3$ ) Prepared from Water-Soluble DL-Malic Acid Complexes. *Chem. Mater.* 13 (2001) 1905–1909.
- [16] <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Perovskite>.
- [17] H. Zhang, N. Li, K. Li and D. Xue. Structural stability and formability of  $ABO_3$ -type perovskite compounds. *Acta Cryst. B* 63 (2007) 812–818.
- [18] G. H. Haertling. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797–818.
- [19] M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano. Piezoelectric properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3-K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$  ceramics. *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114105.

- 
- [20] C.P. Khattak and F.F.Y. Wang. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-holland Publishing Company, 1979, pp 563-600.
- [21] F. Bezzi, A.L. Costa, D. Piazza, A. Ruffini, S. Albonetti, C. Galassi, *J. Europ. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3323–3334.
- [22] P.M. Woodward. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Cryst.* B53 (1997) 32-43.
- [23] P. M. Woodward. Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces. *Acta Cryst.* B53 (1997) 44-66.
- [24] M.W. Lufaso, P.M. Woodward. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. *Acta Cryst.* B57 (2001) 725-738
- [25] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura. Lead-Free Piezoceramics. *Nature*, 432 (2004) 84–86.
- [26] A. Safari, E. Koray Akdogan. Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications. springer, 2008, pp 81-88.
- [27] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, R. Maeda. Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1693–1697.
- [28] K. Singh, V. Lingwal, S.C. Bhatt, N.S. Panwar, B. S. Semwal. Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2365–2374.
- [29] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, and S. Hirano. Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1190–1196.
- [30] S. H. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, and J. S. Song. Microstructure and Piezoelectric Properties of ZnO-Added (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) L1072–1074.
- [31] H. Park, J. Choi, M. Choi, K. Cho, S. Nahm, H. Lee, H. Kang. Effect of CuO on the Sintering Temperature and Piezoelectric Properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2374–2377.
- [32] R. Zuo, J. Rodel, R. Chen, L. Li. Sintering and Electrical Properties of Lead-Free Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2010–2015.
- [33] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–SrTiO<sub>3</sub> ceramics. *Solid State Comm.* 129 (2004) 279-284.
- [34] Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, L. Wei. Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–LiSbO<sub>3</sub> ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 432 (2006) 292–298.
- [35] E. Ringgaard, T. Wurlitzer. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2701–2706.
- [36] H. Du, F. Tang, D. Liu, D. Zhu, W. Zhou, S. Qu. The microstructure and ferroelectric properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–LiNbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Sci. Eng. B* 136 (2007) 165–169.
- [37] P. Zhao, B. Zhang. High piezoelectric  $d_{33}$  coefficient in Li-modified lead-free (Na,K)NbO<sub>3</sub> ceramics sintered at optimal temperature. *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 242909.
- [38] H. Song, K. Cho, H. Park, C. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S. Park, H. Lee. Microstructure and Piezoelectric Properties of (1-x)(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–xLiNbO<sub>3</sub> Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1812–1816.
-

- 
- [39] T. Volk, M. Wöhlecke. Lithium Niobate, Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [40] D. Xue, K. Kitamura. Crystal Structure and Ferroelectricity of Lithium Niobate Crystals. *Ferroelectrics* 297 (2003) 19–27.
- [41] I. Nowak, M. Ziolk. Niobium compounds: preparation characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624.
- [42] Y. Saito, H. Takao. High Performance Lead-free Piezoelectric Ceramics in the (K,Na)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> Solid Solution System. *Ferroelectrics* 338 (2006) 17–32.
- [43] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West. Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* 86, (1999) 1.
- [44] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Li, Q. Yin, Relaxor behavior and dielectric properties of (La, Ta)-modified (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics. *J. Alloy Compd.* 484 (2009) 233–238
- [45] A. Safari, E. Koray Akdoğan. Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications. Springer, New York 2008.
- [46] J. Hirohashi, K. Yamada, H. Kamio, M. Uchida, S. Shichijyo. Control of specific domain structure in KNbO<sub>3</sub> single crystals by differential vector poling method. *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 034107.
- [47] S. Zhu, W. Cao. Direct Observation of Ferroelectric Domains in LiTaO<sub>3</sub> Using Environmental Scanning Electron Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2558–2562.
- [48] R.P. Herber, G.A. Schneider, S. Wagner, Hoffmann M. Characterization of ferroelectric domains in morphotropic potassium sodium niobate with scanning probe microscopy. *J. Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 252905.
- [49] G. Arlt, P. Sasko. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 4956–4960.
- [50] P. Púlpán, J. Erhart. Transformation ratio of “ring-dot” planar piezoelectric transformer. *Sens. Actuators A* 140 (2007) 215–224.
- [51] N. Yan Wong, Y. Zhang, H. L. Wah Chan, C. L. Choy. A bilayer piezoelectric transformer operating in a bending vibration Mode. *Mater. Sci. Eng. B* 99 (2003) 164–167.
- [52] H. W. Chung, S. H. Lim, G. H. Kim, D. H. Li, E. S. Lee, B. D. Ahn, S. Y. Lee. Fabrication and characterization of piezoelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Pb(Mn,W,Sb,Nb)O<sub>3</sub> step-down piezoelectric transformer. *Sens. Actuators A* 128 (2006) 350–354.
- [53] S. Lin. An improved cymbal transducer with combined piezoelectric ceramic ring and metal ring. *Sens. Actuators A* 163 (2010) 266–276.
- [54] A. Kawamata, H. Hosaka, T. Morita. Non-hysteresis and perfect linear piezoelectric performance of a multilayered lithium niobate actuator. *Sens. Actuators A* 135 (2007) 782–786.
- [55] J. Friend, A. Umeshima, T. Ishii, K. Nakamura, S. Ueha. A piezoelectric linear actuator formed from a multitude of bimorphs. *Sens. Actuators A* 109 (2004) 242–251.
-

# CAPÍTULO III.

## PARTE EXPERIMENTAL



Dominios ferroeléctricos en KNN.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

En el área de ciencia de materiales, una de las etapas más importantes, es la obtención del material de interés, ya que sus propiedades dependen en gran parte de las características que adquieren los materiales como resultado del proceso de síntesis. En el caso de los materiales piezoeléctricos es muy importante tomar en cuenta diversos aspectos como son tamaño de partícula y homogeneidad química de los polvos obtenidos.

En este trabajo se presenta la síntesis de tres composiciones basadas en niobatos de metales alcalinos, estas son:  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN),  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$  (KNLN) y  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.85}Ta_{0.15}O_3$  (KNLNT).

Antes de elegir un método específico que diera resultados adecuados se probaron algunos, entre ellos sol-gel, polimerización e hidrotérmal. Sin embargo, los polvos sintetizados por estos métodos, presentaron una gran cantidad de fase secundaria, en el caso del sol-gel y Pechini, mientras que en el hidrotérmal se segregaron dos fases, una rica en potasio y una con mayor cantidad de sodio y deficiencia de potasio. Algunos de los resultados de difracción de rayos X para los polvos sintetizados mediante polimerización e hidrotérmal se presentan en la figura 3.1.

Para que un método sea adecuado para la síntesis de materiales ferroeléctricos (piezoeléctricos) se requiere que la fase deseada se encuentre pura o por lo menos con la menor cantidad de fase secundaria para reducir su influencia sobre las propiedades finales. En composiciones de cerámicas piezoeléctricas libres de plomo, con litio como sustituyente en el sitio A, es casi imposible evitar la generación de una fase secundaria, no obstante con una temperatura y tiempo de sinterización adecuado, esta fase se puede reducir.

Con base en los resultados obtenidos por los métodos ya mencionados, se utilizó el método de secado por aspersión para la síntesis de KNN. Los resultados preliminares de rayos X, mostraron que se podía obtener la fase pura para un tratamiento térmico de 1 hora a 800°C. Por esta razón, el método que se utilizó para sintetizar estos materiales piezoeléctricos libres de plomo fue el secado por atomización o *spray drying*.

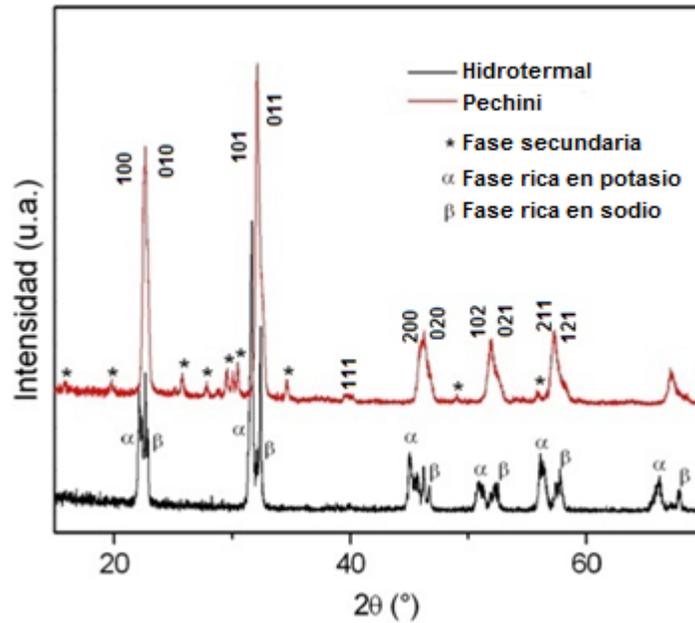


Figura 3.1. Difracción de rayos X de polvos sintetizados mediante los métodos hidrotermal y Pechini.

En la figura 3.2, se presenta un diagrama de flujo que incluye las etapas de síntesis, sinterización y caracterización de los polvos y muestras sinterizadas.

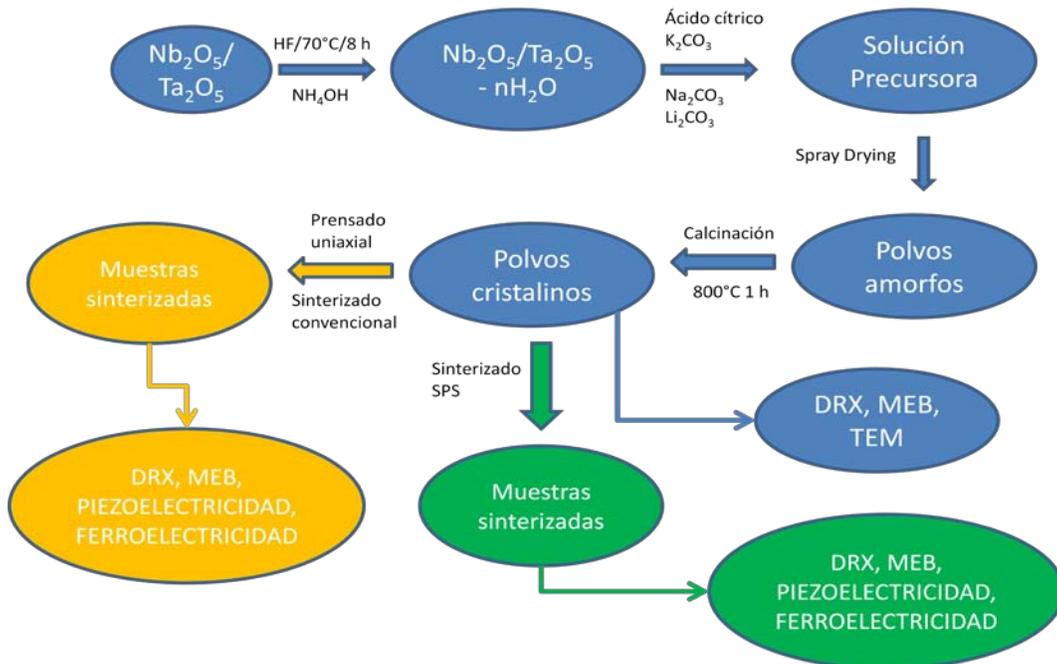


Figura 3.2. Diagrama de flujo experimental.

### **3.1 Síntesis de cerámicas libres de plomo mediante secado por atomización o spray drying**

Para la síntesis se utilizaron carbonato de potasio ( $K_2CO_3$  99.8%), carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$  99.9%), carbonato de litio ( $Li_2CO_3$  99.997%), óxido de niobio ( $Nb_2O_5$  99.99%), óxido de tántalo ( $Ta_2O_5$  99.99%), ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  99.9%), ácido fluorhídrico (HF 40%) e hidróxido de amonio ( $NH_4OH$  30%).

Inicialmente se disolvió óxido de niobio (y óxido de tántalo según la composición deseada) en ácido fluorhídrico a una temperatura de  $70^\circ C$  durante 8 horas. Posteriormente, se produjo un precipitado de óxido de niobio hidratado [1] (ácido nióbico) mediante la adición de hidróxido de amonio. El precipitado formado se filtró y se lavó tres veces con agua desionizada. Por separado se prepararon dos soluciones de ácido cítrico, una en la cual se disolvió el óxido de niobio/tántalo hidratado y en la otra los carbonatos de los metales alcalinos correspondientes, en esta etapa se formaron complejos estables de los diferentes iones, principalmente la idea es la estabilización del niobio/tántalo para evitar la formación de los óxidos durante las subsecuentes etapas. Una vez que se prepararon ambas soluciones, se mezclaron para formar la solución precursora final. Esta solución se alimentó al equipo de secado por atomización, donde se obtuvieron polvos amorfos. Los polvos amorfos se calcinaron a diferentes temperaturas con la finalidad de determinar la temperatura óptima para obtener cantidad suficiente para la preparación de muestras sinterizadas, de cada una de las composiciones.

### **3.2 Equipo de secado por atomización**

En la figura 3.3 se presenta un diagrama del equipo, donde se indican cada una de las partes que lo constituyen, y la descripción del proceso se describe en los siguientes párrafos.

El proceso completo de secado por este método se puede describir de la siguiente manera: la muestra es alimentada mediante una bomba peristáltica (1) a la boquilla (2). Por otra parte un flujo de aire proveniente de un compresor es regulado por una válvula (3) y éste es impactado con la muestra en la boquilla, donde la muestra es pulverizada en pequeñas gotas de aproximadamente 1-20  $\mu m$  de diámetro y el área superficial por ml de muestra es de 3000

cm<sup>2</sup>. Entonces, la muestra es secada en la cámara (7) mediante aire que entra en contacto con la muestra absorbido por el aspirador (10), y calentado por resistencias (5) a la temperatura establecida en el *set point*.

Este aire seca instantáneamente a la muestra, eliminando cerca del 90 % del solvente. La muestra sigue perdiendo humedad en su trayectoria hacia el ciclón (8). La muestra, en forma de polvos muy finos es separada y colectada en el vaso del producto (9). Todo el proceso hasta la colección de los polvos es muy rápido y toma aproximadamente 5 segundos [2].

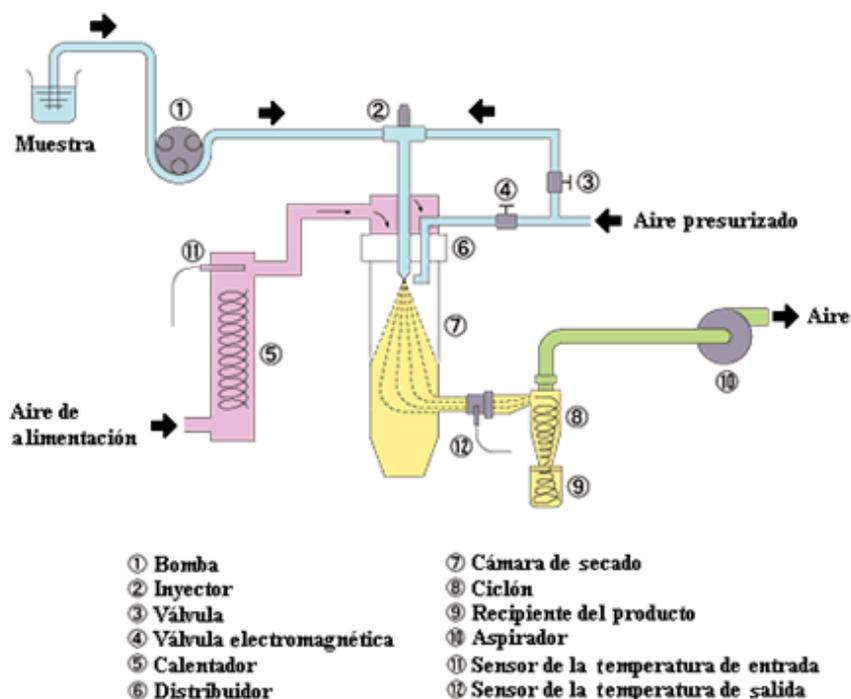


Figura 3.3. Diagrama esquemático del equipo de *spray drying*.

### 3.3 Caracterización estructural y morfológica de los polvos sintetizados

La identificación estructural de los polvos sintetizados se realizó mediante difracción de rayos X (Bruker D8 Advance con radiación Cu  $K\alpha$  1.54056 Å). La captura de datos se realizó en un intervalo de 15 a 70 ° en  $2\theta$  ya que es donde aparecen las reflexiones principales, características de la fase cristalina. Morfológicamente, las muestras se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio Leica STREOSCAN 440 con

un voltaje de aceleración de 20 kV. Además, para completar esta caracterización se utilizó microscopia electrónica de transmisión a través del equipo Phillips Tecnai super twin de 200 kV.

### **3.4 Sinterización de los polvos obtenidos**

Con la finalidad de caracterizar los materiales sintetizados descritos en la sección anterior, se sinterizaron varias muestras de cada composición para estudiar cómo afecta la temperatura de sinterización a las propiedades piezoeléctricas. Antes de sinterizar, los polvos deben ser prensados, esto se hizo en una prensa uniaxial. La presión aplicada promueve la compactación de las partículas para que, durante el proceso de sinterizado, haya difusión de materia y eliminación de la porosidad. Una descripción del proceso de prensado se observa en la figura 3.4.

Después de la etapa de prensado, las muestras se sinterizaron durante 2 horas. La temperatura del tratamiento térmico depende de la composición, para KNN se utilizó un intervalo de temperatura entre 1060-1120°C, en el caso de KNLN este intervalo fue entre 1040-1100°C y, finalmente, para KNLNT las muestras se sinterizaron entre 1100 y 1150°C.

Por otro lado, se utilizó el sinterizado por arco eléctrico (*Spark Plasma Sintering*, SPS) con la finalidad de observar el comportamiento de las propiedades piezoeléctricas, cuando se reduce la temperatura y tiempo de sinterizado. Este método de sinterización, se basa en la aplicación de presión uniaxial al mismo tiempo que se hace pasar una corriente eléctrica grande a través del material. La corriente aplicada hace que el material incremente su temperatura y promueva el sinterizado al mismo tiempo que se aplica carga mecánica. El tiempo que el material está sujeto a estas condiciones varía entre 5 y 30 minutos máximo. Un tiempo adecuado son 10 minutos.

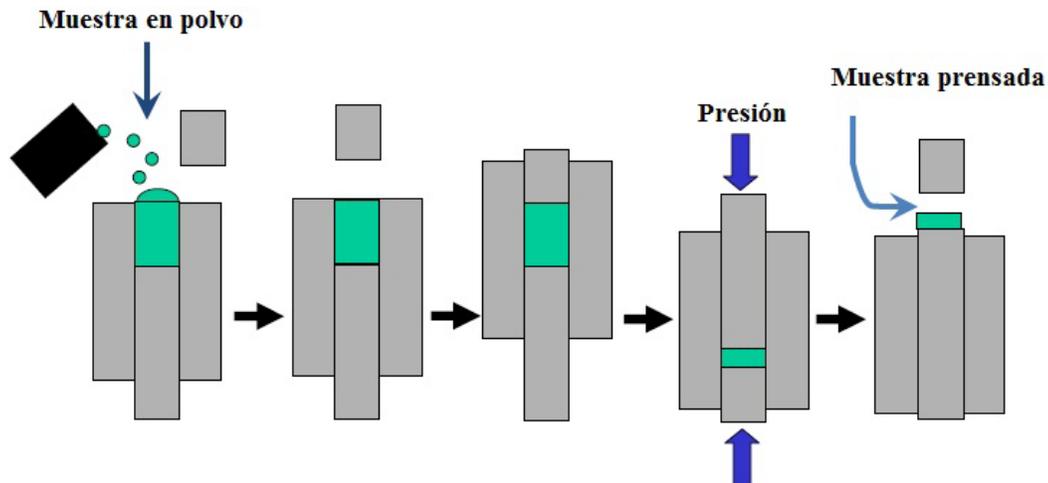


Figura 3.4. Prensado uniaxial de muestras cerámicas.

La rampa de calentamiento que se programó fue de  $100^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . Como es evidente, estas temperaturas están muy por debajo de las temperaturas que normalmente se utilizan en un sinterizado normal, donde se pueden alcanzar temperaturas entre  $1040$  y  $1150^{\circ}\text{C}$ . Es decir que por SPS utilizamos entre  $200$  y  $220^{\circ}\text{C}$  menos que en el sinterizado normal.

La caracterización estructural y morfológica se realizó de la misma manera que para los polvos, como ya se describió anteriormente.

### 3.5 Caracterización ferroeléctrica y piezoeléctrica de las muestras sinterizadas

Para llevar a cabo la caracterización ferroeléctrica y piezoeléctrica, las muestras se pulieron para obtener un espesor de  $1\text{ mm}$ . La colocación de los electrodos se hace con pintura de plata, esta se aplica en ambas caras de las muestras. La pintura se deja secar durante algunas horas y los electrodos se deben fijar adecuadamente a la muestra, para ello, se hizo un tratamiento térmico a  $600^{\circ}\text{C}$  por media hora. Después de haber colocado adecuadamente los electrodos, se procedió a la medición de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura. Esto se determinó con un equipo Agilent 4294a. La finalidad de estas mediciones es observar las transiciones de fase que sufre la muestra desde temperatura ambiente y hasta que pasa a la fase cúbica paraeléctrica. Por otro lado, la magnitud de la permitividad dieléctrica refleja, de alguna manera, la magnitud de algunas propiedades piezoeléctricas, ya que hay relación entre ellas. Otro parámetro que se puede determinar de

la curva obtenida en esta medición es la temperatura de Curie, temperatura a la cual el material pierde la polarización remanente (despolarización térmica).

El siguiente paso, fue medir el ciclo de histéresis de las muestras, para esto se utilizó un equipo de la marca RADIANT. En este aparato, se aplica un campo eléctrico de manera gradual hasta alcanzar la saturación en un sentido y posteriormente se invierte la polaridad del campo eléctrico.

Como ya se puntualizó en secciones anteriores, del ciclo de histéresis se obtienen parámetros importantes como la polarización remanente ( $P_r$ ) y el campo coercitivo ( $E_C$ ). Estos dos parámetros nos indican si el material es ferroelectricamente duro o suave, y la magnitud del campo eléctrico que debemos aplicar para polarizar el material.

Después de haber obtenido las mediciones ferroeléctricas, se determinaron las propiedades piezoeléctricas de estos materiales. Con esta finalidad, se polarizaron las diferentes muestras. En esta etapa, las muestras se sometieron a la acción de un campo eléctrico con la finalidad de inducir una polarización remanente dentro del material, donde los diferentes dominios tenderán a alinearse en la dirección del campo aplicado. El campo se aplicó en la dirección del espesor de la muestra. La magnitud del campo aplicado, fue de 3-5 kV/mm, dependiendo de la composición. En el proceso de polarización las muestras se calentaron a 130°C para facilitar la reorientación de los diferentes dominios ferroeléctricos. El tiempo durante el cual se indujo el campo fue de 30 minutos, procediendo a enfriar hasta temperatura ambiente bajo la acción del campo eléctrico. La determinación de las propiedades piezoeléctricas  $k_p$  y  $d_{31}$  se realizó después de un día del proceso de polarización. Las mediciones se hicieron en el analizador de impedancias Agilent 4294a que se mostró anteriormente.

Para la determinación de estas propiedades, se capturaron datos de admitancia (inverso de la impedancia) en su parte real e imaginaria en un intervalo de frecuencia donde se incluyó la resonancia radial principal de la muestra, esta resonancia representa la vibración del material en su modo radial cuando es estimulada por un campo eléctrico de magnitud pequeña de frecuencia variable.

La resonancia está directamente relacionada con las dimensiones de la muestra y básicamente tiene un comportamiento inverso respecto del tamaño de la misma, entre más grande es su

radio, la frecuencia de resonancia disminuye. En la figura 3.5 se observa una curva de impedancia en función de la frecuencia para una muestra de PZT. En esta curva se aprecia un mínimo y un máximo, el mínimo corresponde a la frecuencia de resonancia y el máximo a la frecuencia de antirresonancia. Cuando se construye la gráfica de la admitancia la curva sólo invierte el máximo y mínimo, pero tiene información semejante. Estos valores de resonancia y antirresonancia son los que intervienen directamente en el cálculo de  $k_p$  y  $d_{31}$ .

No obstante, para el cálculo más preciso de las propiedades piezoeléctricas, después de haber capturado los datos, éstos se procesaron en un programa iterativo, donde se modeló el comportamiento del material [5-7]. En el modelo se incluyen las dimensiones de la muestra así como su densidad. En la figura 3.6 se presenta una curva experimental y su correspondiente modelación para una muestra circular de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT).

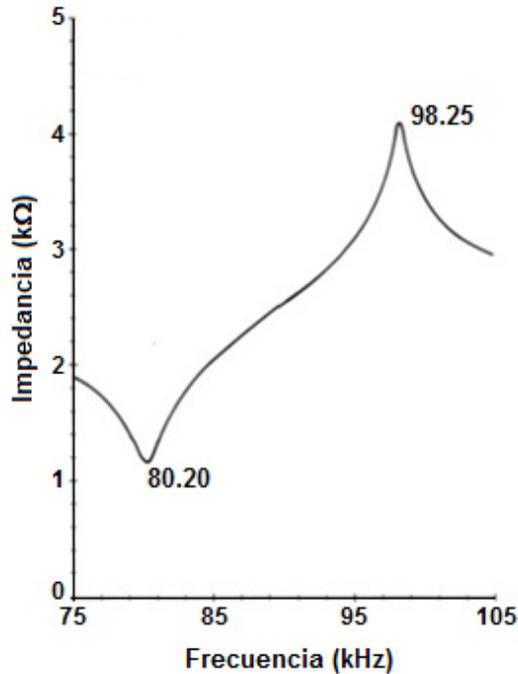


Figura 3.5. Curva de impedancia en función de la frecuencia para una muestra de PZT.

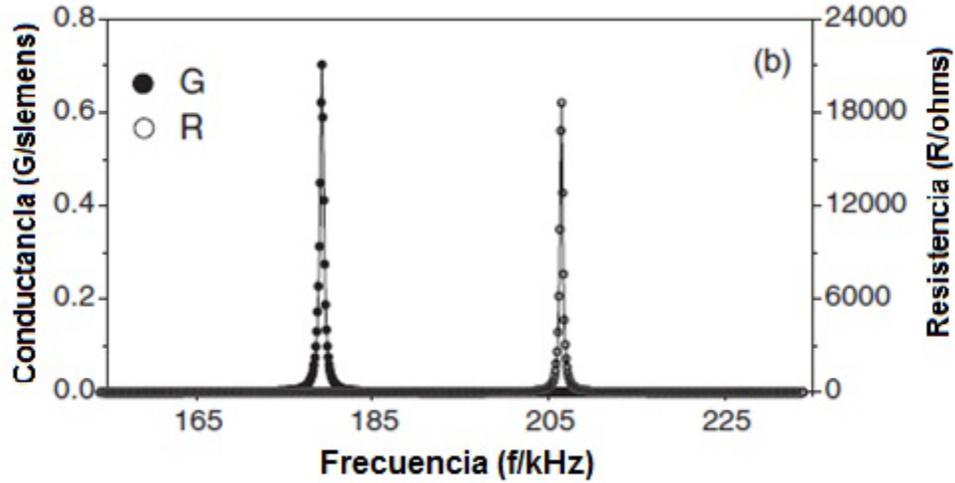


Figura 3.6. Conductancia y resistencia, experimental y ajustada en una muestra circular de PMN-PT [5].

Como las mediciones piezoeléctricas se realizaron en muestras circulares que se polarizaron en la dirección del espesor, las ecuaciones que se utilizan para el modelado de la resonancia en el modo radial son [5]

$$Y = G + iB \quad (3.1)$$

$$= i \left( \frac{2\pi^2 f a^2}{t} \right) \varepsilon_{33}^T + 2d_{31}^2 \left( \frac{C_{11}^P}{\frac{1}{2 - \mathfrak{I}_1 \left[ 2\pi f a \sqrt{\frac{\rho}{C_{11}^P}} \right]} - \frac{1}{\sigma^P}}} \right)$$

$$\sigma^P = - \left( \frac{S_{12}^E}{S_{11}^E} \right)$$

$$C_{11}^P = \frac{S_{11}^E}{(S_{11}^E)^2 - (S_{12}^E)^2}$$

$$\mathfrak{I}_1(z) = \frac{zJ_0(z)}{J_1(z)}$$

donde  $Y$  es la admitancia,  $G$  la parte real y  $B$  la parte imaginaria, las funciones  $J$ 's son las funciones de Bessel. Este método para determinar las propiedades de un material piezoeléctrico tiene la característica que incluye las pérdidas dieléctricas, esto implica que los valores calculados de las propiedades piezoeléctricas son más próximas a las reales, que si únicamente se incluyeran los valores de las frecuencias de resonancia y antirresonancia dentro de las fórmulas. Esto se mostrará en la sección de resultados, subrayando la diferencia que existe en el valor de  $k_p$ . Con la finalidad de comparar estos datos, también se calculará  $k_p$  con la siguiente fórmula [8]

$$k_p = \left[ \frac{0.395f_r}{f_a - f_r} + 0.574 \right]^{-1/2} \quad (3.2)$$

donde  $f_r$  y  $f_a$  son las frecuencias de resonancia y antirresonancia, respectivamente.

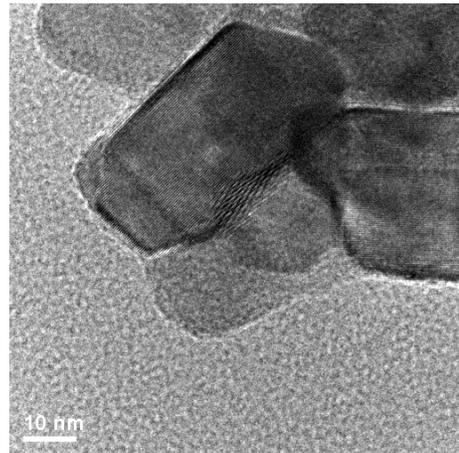
---

**Bibliografía**

- [1] I. Nowak, M. Ziolek. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603-3624.
- [2] Yamato Mini-Spray Dryer Instruction Manual, Yamato Scientific America, pp 1-35, 1992.
- [3] J.F. Li, K. Wang, B.P. Zhang, L.M. Zhang. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 706-709.
- [4] B.P. Zhang, J.F. Li, K. Wang, H. Zhang. Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$  Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1605-1609.
- [5] M. Algueró, C. Alemany, L. Pardo, A. M. González. Method for Obtaining the Full Set of Linear Electric, Mechanical and Electromechanical Coefficients and all Related Losses of a Piezoelectric Ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 209-215.
- [6] C. Alemany, A. M. González, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, J. Mendiola. Automatic Determination of Complex Material Constants of Piezoelectric Lossy Materials in the Radial Mode. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 (1995) 945-956.
- [7] M. Algueró, C. Alemany, L. Pardo, M. Pham-Thi. Piezoelectric Resonances, Linear Coefficients and Losses of Morphotropic Phase Boundary  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 2780-2787.
- [8] Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, L. Wei. Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $\text{LiSbO}_3$  ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 432 (2006) 292-298.

# CAPÍTULO IV.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



HRTEM de polvos con composición KNLNT.

---

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se planteó en la parte experimental, se sintetizaron tres composiciones, el  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN) que representa nuestro material de referencia, y los compuestos con litio ( $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}$ ) $_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  y tántalo ( $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}$ ) $_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_3$ . Inicialmente se presentarán los resultados de la síntesis y sinterización de las tres composiciones propuestas, para después pasar a la presentación de la caracterización piezoeléctrica de las cerámicas sinterizadas.

### 4.1 Difracción de rayos X, termogravimetría, microscopía electrónica de barrido y de transmisión de los polvos KNN

En la figura 4.1 se presentan los difractogramas de rayos X de los polvos precursores obtenidos y de los diferentes tratamientos térmicos de la composición KNN. Se puede observar que los polvos obtenidos por *spray drying* son completamente amorfos, esto se debe a la interacción del ácido cítrico con los diferentes cationes, que forman complejos estables del niobio que juegan un papel vital para poder llevar a cabo el proceso. Los complejos que se forman son amorfos y conforme se someten a tratamiento térmico se descomponen. Con el incremento gradual de la temperatura de calcinación los picos son anchos, por ejemplo a 400°C. Una vez que se hace un tratamiento a 500°C por una hora, se observan reflexiones correspondientes a la fase KNN y también a la fase secundaria  $\text{K}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (JCPDS 70-5051). La fase pura KNN se obtiene cuando el polvo se calcina a 800°C durante una hora. Por otro lado, en el proceso cerámico, el tiempo que se reporta para la formación de la fase pura puede variar de unas 2 a 12 horas según los reportes de la literatura [1-4]. Además, también se reportan varias temperaturas de síntesis, normalmente mayores a 800°C. Una elevada temperatura durante tiempo prolongado en el tratamiento térmico implica que se puede perder potasio y sodio de manera considerable. Es importante mencionar que aunque se pierdan pequeñas cantidades de estos elementos, esto puede influir en las propiedades de los materiales preparados.

En relación a la estructura cristalina de los polvos sintetizados, estos tienen celda unitaria ortorrómbica. Sin embargo algunos autores [5-7] señalan que esta puede representarse como una celda monoclinica, donde sólo se ha tomado en cuenta una pequeña distorsión de la red

ortorrómbica. El refinamiento de la estructura se ha realizado entonces [6] tomando  $a \approx c > b$  y con el ángulo  $\beta$  muy próximo a los  $90^\circ$ . Entonces, con la finalidad de determinar de manera más exacta los parámetros de red, se refinó la estructura por el método de Rietveld (en los resultados de difracción de rayos X de los polvos calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por una hora) usando el software Topas® tomando como modelo la celda monoclinica con grupo espacial  $P1m1$  (6) [6,8]. El ajuste de los datos se presenta en la figura 4.2.

Los parámetros de red obtenidos son  $a = 4.01\text{Å}$ ,  $b = 3.955\text{Å}$  y  $c = 3.996\text{Å}$  y  $\beta = 90.25^\circ$ , con un  $R_{wp}$  de 10.25. Los valores calculados de los parámetros de red, demuestran que la distorsión de la fase monoclinica respecto de una ortorrómbica es mínima, solo con una pequeña diferencia en el ángulo beta de  $0.25^\circ$  y con los parámetros  $a$  y  $c$  casi iguales. La asignación de la estructura cristalina en estos materiales puede llevar a errores con facilidad debido a estas ligeras diferencias entre la fase monoclinica y ortorrómbica, e incluso si tomamos en cuenta la fase cúbica donde  $a$  esta próximo a  $4\text{Å}$ .

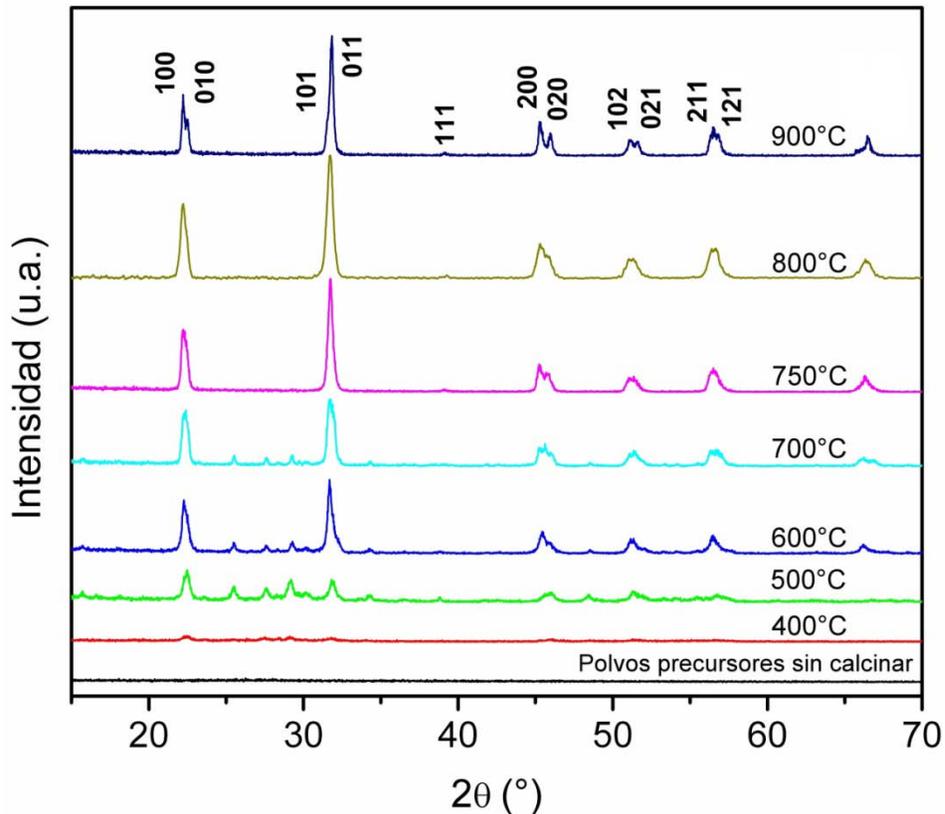


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de polvos precursores de KNN y calcinados a diferentes temperaturas, por una hora.

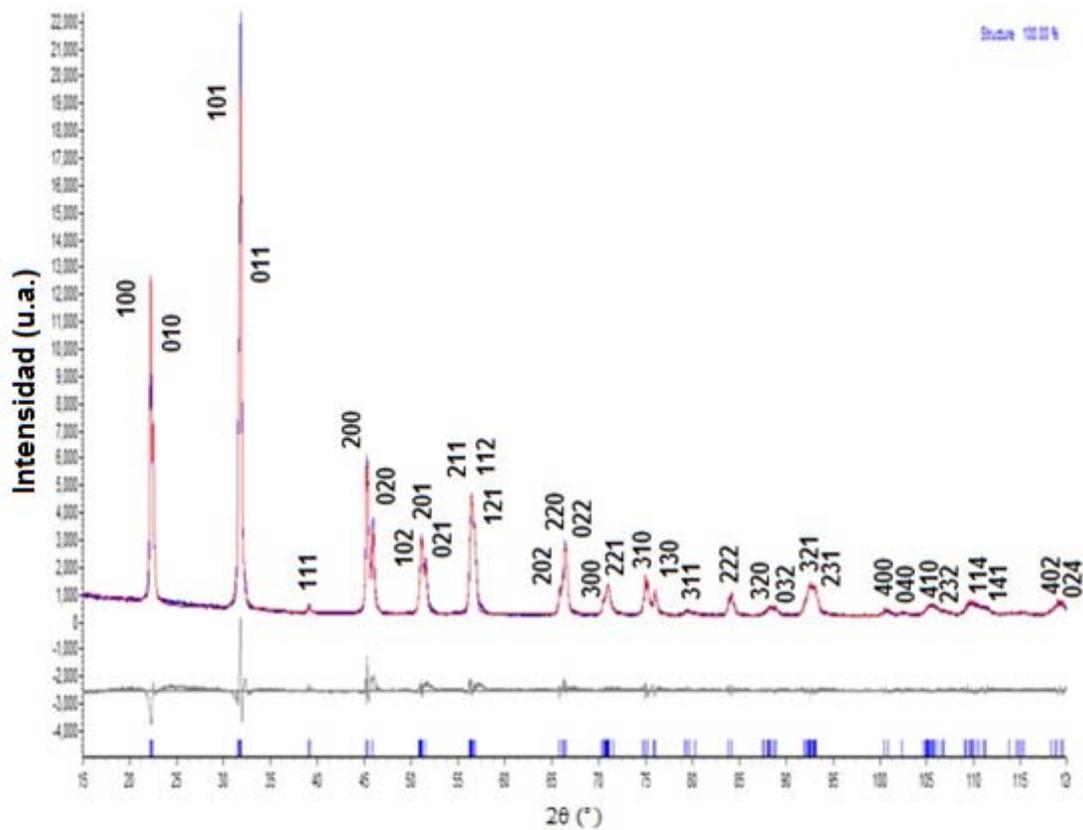


Figura 4.2. Refinamiento Rietveld en polvos calcinados durante una hora a 800°C.

Para observar la evolución del proceso de calcinación de los polvos, se hizo un seguimiento de la pérdida de peso durante el proceso, mediante termogravimetría (*TG*). La gráfica correspondiente se presenta en la figura 4.3, como es posible observar los polvos amorfos comienzan a perder peso de manera considerable aproximadamente a los 170°C, alcanzando un 34% de pérdida a 200°C y un 26% adicional entre 230 y 670°C, donde prácticamente se estabiliza la cantidad de material remanente, dando un total aproximado del 60 % de pérdida de peso, lo cual se encuentra dentro de los valores reportados para métodos de síntesis donde se utilizan componentes orgánicos [9-12], ya que pueden alcanzar hasta un 75 % de pérdida de peso. Las primeras etapas en la curva de *TG*, corresponden a la eliminación de agua residual y la descomposición de los compuestos orgánicos, y una vez alcanzando los 500°C se han eliminado la mayoría de las sustancias orgánicas y carbón residual.

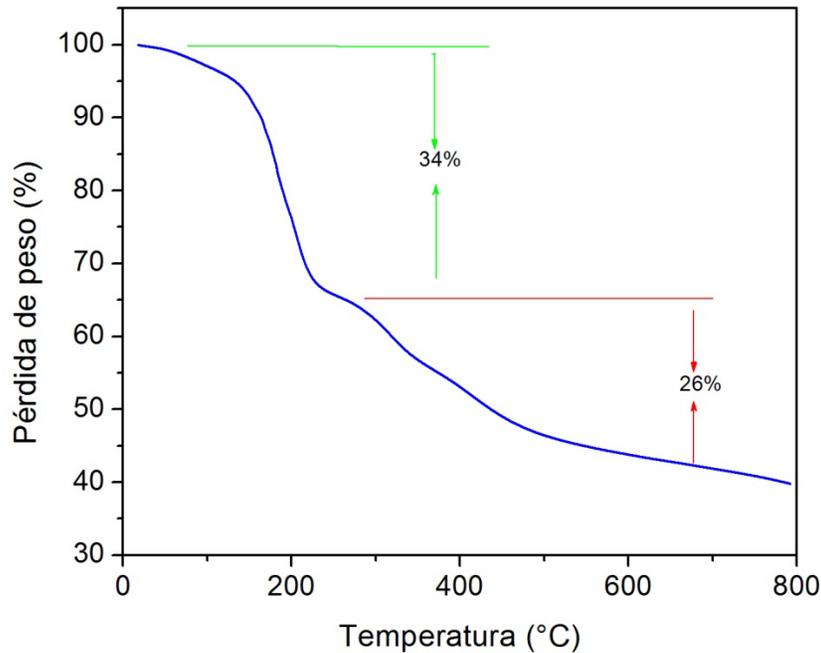


Figura 4.3. Análisis termogravimétrico de polvos precursores de KNN.

En la figura 4.4 se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos calcinados a diferentes temperaturas de la composición KNN. Es posible observar que al incrementar la temperatura del tratamiento térmico, se incrementa el tamaño de partícula de los polvos. En la muestra calcinada a 800°C se tiene un tamaño promedio de partícula de 0.281  $\mu\text{m}$  medido con el software *ImageJ*. Un rasgo característico de los polvos es la morfología pseudo-cúbica que presentan, distintiva de estos materiales. El crecimiento de los cristales adoptando esta morfología, está relacionado con la estructura cristalina de los compuestos [13-14], donde las caras de bajo índice son las que gobiernan el crecimiento. Como el KNN y composiciones relacionados, adoptan estructuras tetragonales u ortorrómbicas dependiendo de la composición, los planos o caras de las familia {100} son las más importantes durante el crecimiento y, como resultado, se tienen partículas pseudo-cúbicas. El tamaño de partícula de los polvos se ve reflejado en el ancho de los picos en los difractogramas de rayos X, como se observa en la figura 4.1, conforme se incrementa el tamaño de partícula, los picos se vuelven más angostos, lo cual concuerda con el comportamiento observado en las imágenes de barrido y los resultados de difracción de rayos X.

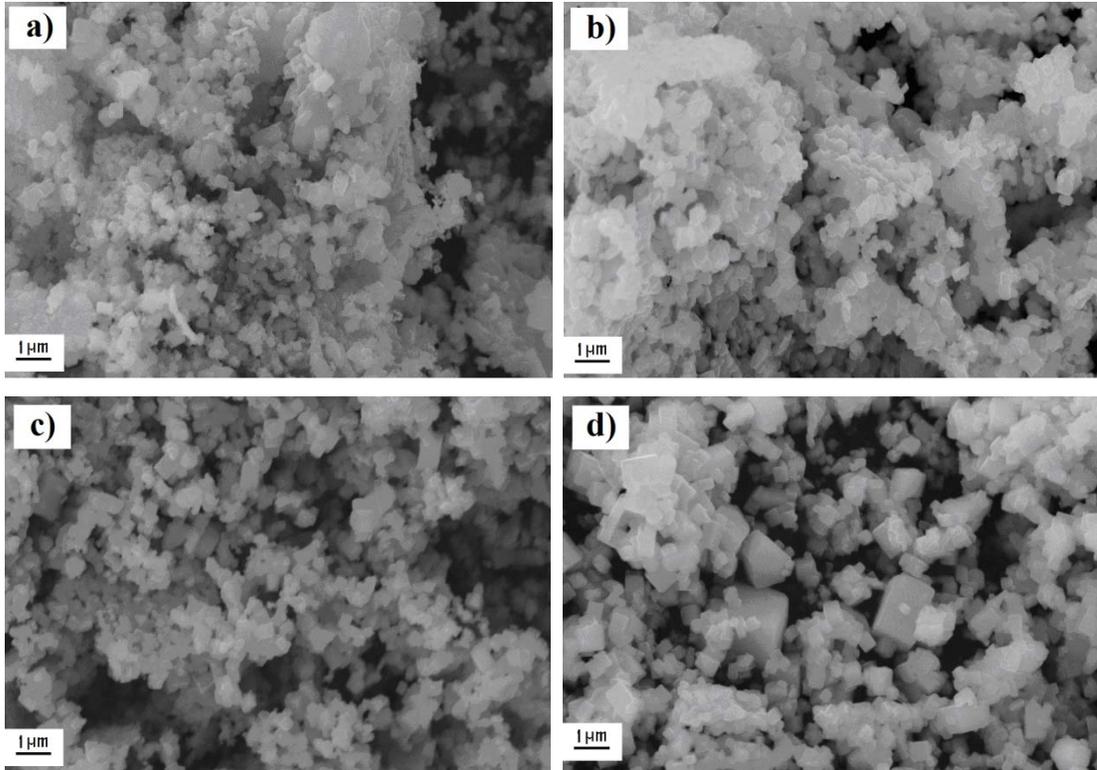


Figura. 4.4. Imágenes de MEB para muestras de polvos con composición KNN calcinadas por una hora: a) 700°C, b) 750°C, c) 800°C y c) 900°C.

En la figura 4.5 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión en campo claro y una de alta resolución de los polvos calcinados a 800°C. En estas imágenes se hace evidente la morfología cuboide de los polvos, así como el tamaño nanométrico de los mismos. El tamaño de partícula de los polvos obtenidos es importante, ya que entre más pequeñas sean las partículas, la energía superficial de las mismas es mayor. Esta energía promueve un mejor sinterizado y la obtención de cerámicas con una densidad próxima a la teórica.

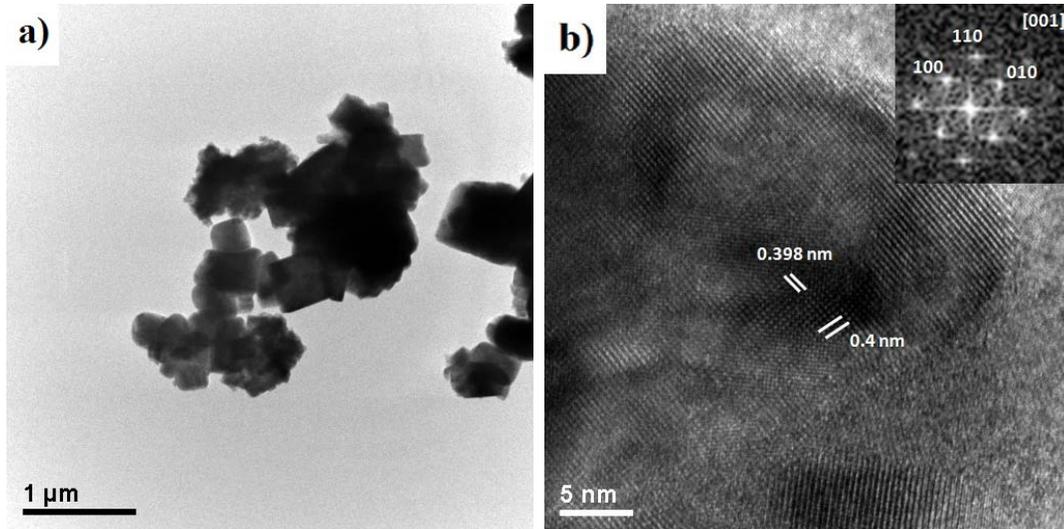


Figura 4.5. Imágenes de MET en campo claro (a) y alta resolución (b) de polvos KNN calcinados a 800°C, durante una hora.

La ecuación que relaciona la disminución de la energía superficial con el tamaño de partícula durante el sinterizado [15] es

$$E_s = \frac{3\gamma_{sv}V_m}{a} \quad (4.1)$$

donde  $E_s$ , es la disminución de la energía libre del sistema cuando se sinteriza,  $\gamma_{sv}$  es la energía superficial específica,  $V_m$  el volumen molar de las partículas y  $a$  el radio de las mismas, si se consideran como esferas. En un sistema promedio con tamaño de partícula de 1  $\mu\text{m}$ , la disminución de esta energía es alrededor de 75 J/mol debido al proceso de sinterizado. Entonces debe recalcar que si se logra obtener polvos con tamaño de partícula muy fino (menor de alrededor de 500 nm en materiales ferroeléctricos) se tendrá un factor a favor para un mejor sinterizado.

#### 4.2 Resultados de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido (MEB) de KNN en muestras sinterizadas

En la metodología experimental propuesta se mencionaron diversas temperaturas de sinterización, acorde a la composición. Para la composición KNN se eligieron cuatro temperaturas diferentes: 1060, 1080, 1100 y 1120°C, tomado como base los diversos reportes

en la literatura y el diagrama de fases que se presentó previamente en el capítulo 2 en donde se observa que el punto de fusión para  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  es  $1140^{\circ}C$  aproximadamente. En estos materiales es muy importante mantener un intervalo estrecho de temperatura de sinterización debido a los inconvenientes inherentes. El objetivo primordial de variar las temperaturas de sinterización es optimizar las condiciones para la obtención de los mejores parámetros piezoeléctricos.

En la figura 4.6, se presentan los difractogramas de rayos X para las cuatro muestras sinterizadas. Se observa una fase pura, ortorrómbica con grupo espacial  $Amm2$  (ya se mencionó que se puede indizar como una celda ortorrómbica o monoclinica). Se ha observado en diversos estudios que la presencia de fases secundarias es muy frecuente en estos materiales, esto está relacionado con la pérdida de potasio y sodio. La fase que aparece comúnmente es  $K_6Nb_{10}O_{30}$ . Las fases secundarias tienen un efecto adverso sobre las propiedades piezoeléctricas, normalmente con la presencia de un pequeño porcentaje de fase secundaria, los parámetros disminuyen en un 30 a 40%.

Las imágenes de MEB correspondientes a las cuatro muestras sinterizadas se presentan en la figura 4.7. Como ya se había observado en los polvos sintetizados, la morfología pseudo-cúbica de las muestras sinterizadas se hace evidente.

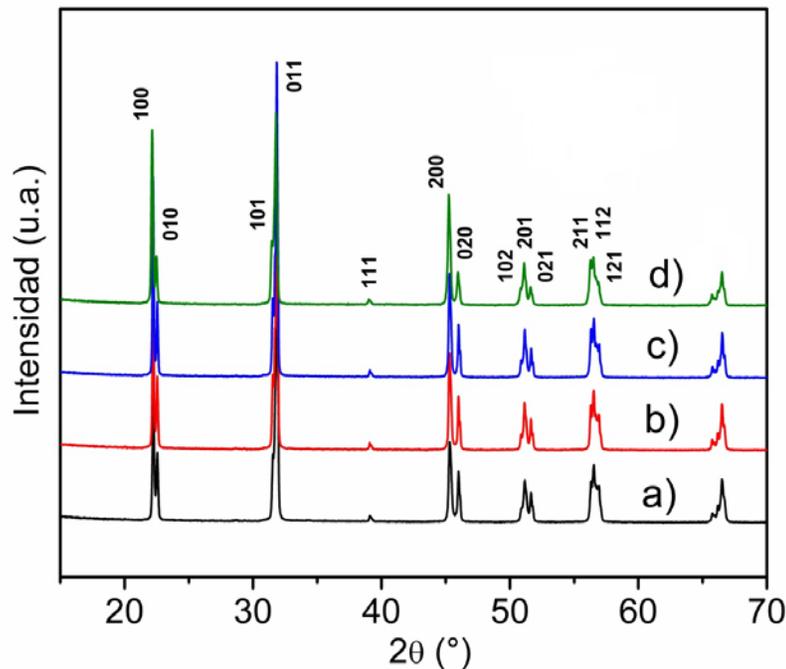


Figura 4.6. Difracción de rayos X de muestras KNN sinterizadas durante dos horas: a)  $1060^{\circ}C$ , b)  $1080^{\circ}C$ , c)  $1100^{\circ}C$ , d)  $1120^{\circ}C$ .

Se observa un crecimiento de los cristales conforme se incrementa la temperatura de sinterización. Analizando el tamaño promedio de grano, la tendencia es casi lineal con la temperatura, como lo muestra la figura 4.8. La muestra sinterizada a 1060°C tiene un tamaño promedio de grano de 1.96  $\mu\text{m}$ , mientras que para la muestra sinterizada a 1080°C el tamaño de grano es de 3.46  $\mu\text{m}$ , para 1100 y 1120°C es 5.71 y 7.36  $\mu\text{m}$ , respectivamente. No obstante que se presenta una tendencia a incrementar el tamaño de los cristales, la densidad de las muestras presenta un comportamiento muy distinto. Primero se observa que se incrementa cuando pasamos de 1060 a 1080°C y posteriormente disminuye. La variación de la densidad de las muestras con la temperatura de sinterización también se muestra en la figura 4.8. En las imágenes de MEB es posible corroborar el comportamiento de la densidad, como se observa, en la figura 4.7a, en la muestra sinterizada a 1060°C existe una considerable cantidad de poros, mientras que para la muestra sinterizada a 1080°C, la cantidad de poros se redujo de manera considerable y, como resultado, su densidad se incrementó.

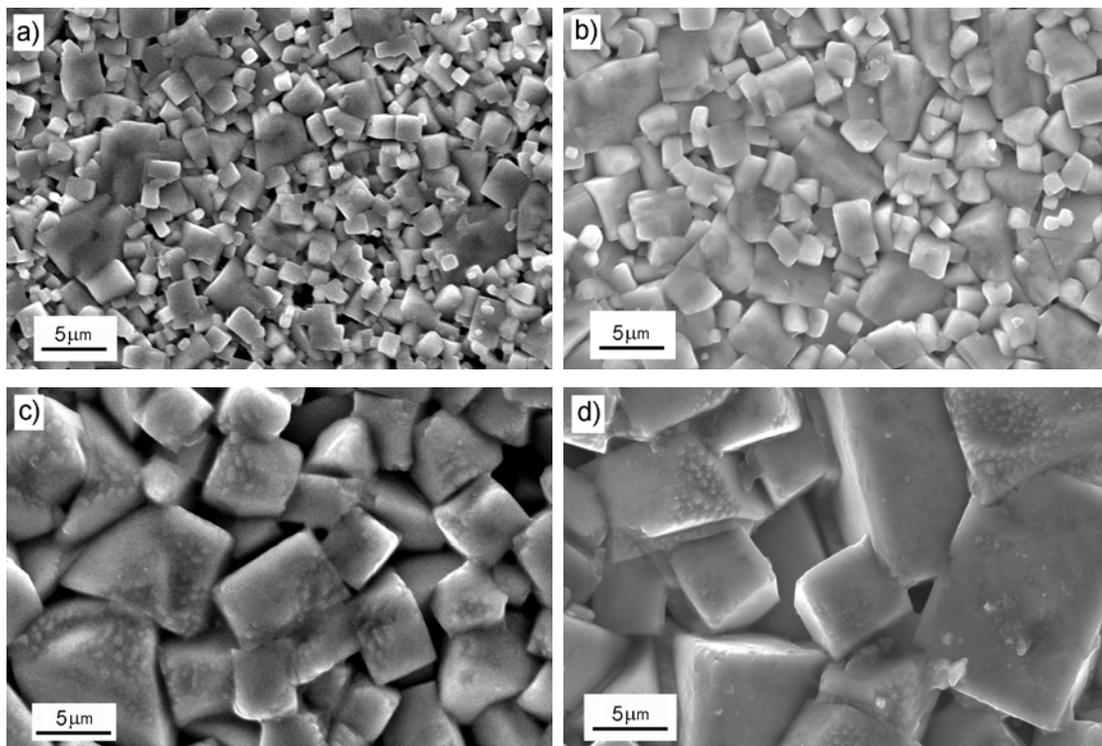


Figura 4.7. Imágenes de MEB de muestras KNN sinterizadas durante dos horas: a) 1060°C, b) 1080°C, c) 1100°C y d) 1120°C.

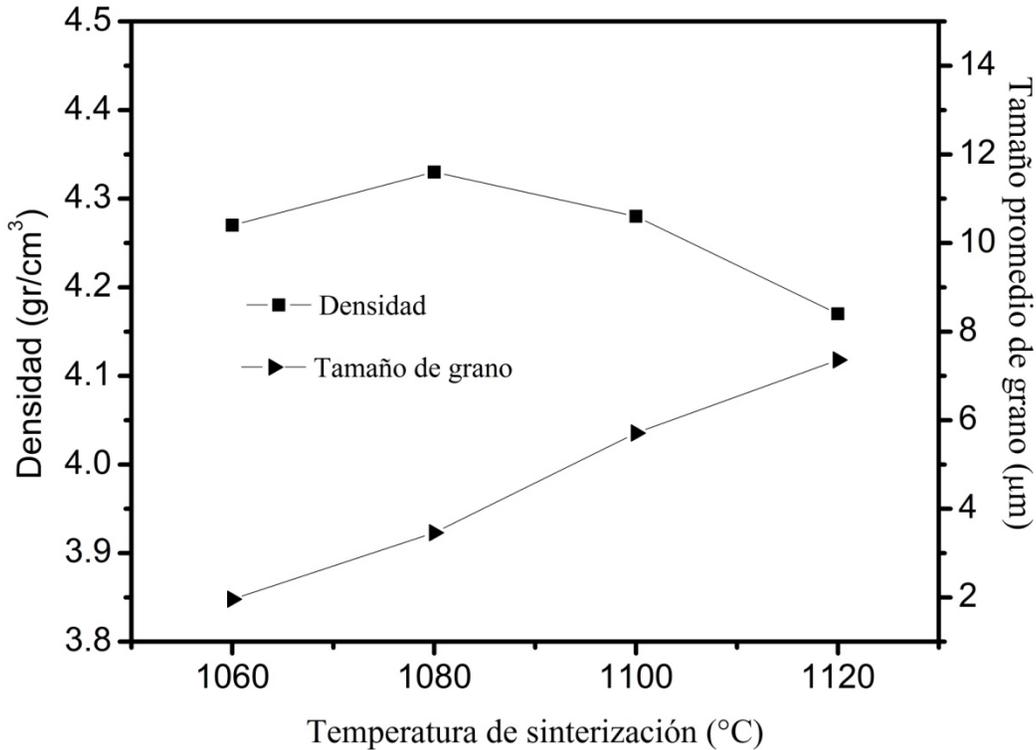


Figura 4.8. Densidad y tamaño promedio de grano en función de la temperatura de sinterización de muestras KNN.

El aumento del tamaño de grano con la temperatura se debe a un incremento en la velocidad de transporte de materia y, la disminución de la densidad, es debido principalmente a la aparición de fase líquida y a la porosidad, ya que conforme se acerca la temperatura de fusión del compuesto, la cantidad de fase líquida aumenta, y la densidad de ésta es menor a la de la fase cristalina. Como se mostrará más adelante, a pesar de un incremento en el tamaño promedio de grano, los parámetros piezoeléctricos disminuyen conforme la temperatura de sinterización es mayor.

Por otro lado se observa que existen granos pequeños y grandes, independientemente de la temperatura de sinterización, este comportamiento se denomina crecimiento anormal (*abnormal grain growth*), el cual es común en estas composiciones, particularmente en la composición pura KNN. Además, se ha observado que se reduce con la adición de algunos elementos como el tántalo y titanio [16-19].

### 4.3 Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de KNN

Esta sección la iniciaremos con la presentación de los resultados de la permitividad y las pérdidas dieléctricas. De ambas curvas se obtienen parámetros importantes como la temperatura de Curie ( $T_C$ ), observación de transiciones de fase y la magnitud de la permitividad en función de la temperatura. Como se podrá observar más adelante, la magnitud de la permitividad tiene influencia directa en las propiedades piezoeléctricas.

#### 4.3.1 Permitividad (constante dieléctrica) de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas

En la figura 4.9 se presentan las curvas de permitividad para las cuatro muestras sinterizadas a diferentes temperaturas. La frecuencia a la que se midió varía entre 1kHz y 1MHz. Como puede observarse en las cuatro gráficas, se aprecian de manera clara las dos transiciones de fase entre temperatura ambiente y 500°C. La primera transición es de fase ortorrómbica a tetragonal ( $T_{O-T}$ ) y se presenta muy próxima a los 200°C como se ha reportado en algunas investigaciones [1,3,6]. La segunda transición observable es de tetragonal ferroeléctrica a cúbica paraeléctrica ( $T_C$ ). Esta transición normalmente aparece próxima a los 420°C, sin embargo ésta puede variar ligeramente por la presencia de sitios vacantes o de una relación K/Na muy diferente de 1.

Las figuras 4.9a y 4.9b corresponden a las muestras sinterizadas a 1060 y 1080°C. En estas figuras se puede observar que existe mínima dispersión de la constante dieléctrica con la frecuencia, esto es un indicativo de la buena sinterización de las muestras. Consideremos que existe una porosidad remanente después de haber sinterizado, y el aire atrapado dentro de los poros influye en la respuesta de la permitividad, entre mayor porosidad exista, la dispersión de las curvas se incrementará y la magnitud de la constante dieléctrica disminuirá. Esto se hace más evidente en la las figuras 4.9c y d, para las muestras sinterizadas a 1100 y 1120°C. Como es posible observar, la dispersión de las curvas es mayor conforme se incrementa la temperatura, esto implica que las muestras tienen más porosidad, que han perdido mayor cantidad de metales alcalinos y esto puede ser la causa de esta dispersión [20-22] (alta temperatura y baja frecuencia). Es bien sabido que los metales alcalinos son volátiles a altas

temperaturas, aunque algunos reportes mencionan que ésta pérdida es alrededor del  $\sim 0.5\%$  mol [23], aun este valor tan pequeño tiene una influencia considerable sobre las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del material. Se observa una mayor dispersión de la permitividad en las muestras sinterizadas a 1100 y 1120°C para  $T > T_C$  a las diferentes frecuencias.

A baja frecuencia la magnitud de la permitividad es mayor, disminuyendo esta con el incremento de la frecuencia y la temperatura. Esta anomalía se debe a la mayor cantidad de defectos, principalmente sitios vacantes, estos defectos se activan a baja frecuencia es por ello que la permitividad se ve afectada para estas dos muestras, ya que la pérdida de potasio y sodio ha generado sitios vacantes y, éstos forman dipolos con los de oxígeno, cuya frecuencia de relajación es menor a los 100 kHz.

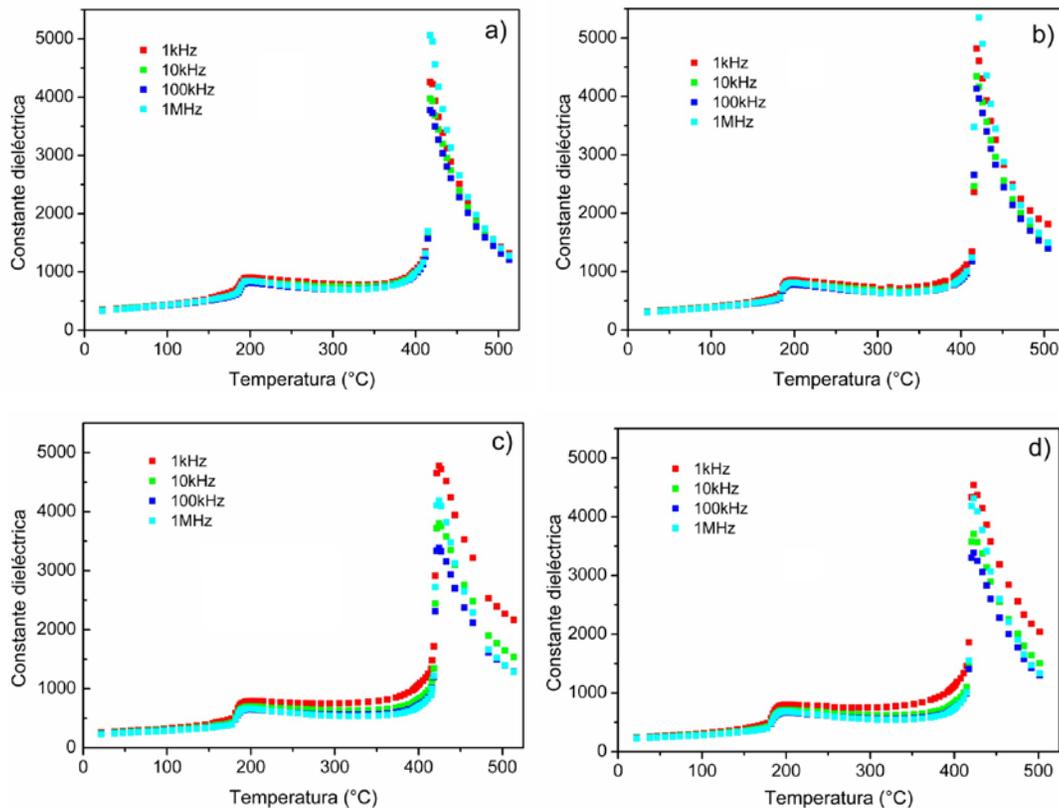


Figura 4.9. Constante dieléctrica para muestras sinterizadas de KNN, a) 1060 , b) 1080, c) 1100 y d) 1120°C, por 2 h.

Estos resultados concuerdan perfectamente con los resultados de microscopía electrónica de barrido y los valores de densidad presentados en la sección anterior. Cuando hay pérdidas de metales alcalinos, éstas generan una cantidad considerable de sitios vacantes en las cerámicas, y tienen repercusiones en las pérdidas dieléctricas debido a un mecanismo de conductividad iónica, normalmente esta conductividad se activa debido a la existencia de sitios vacantes de oxígeno. El oxígeno dentro de la estructura perovskita se encuentra rodeado por dos átomos de niobio y cuatro de potasio/sodio además, debido a que es un elemento ligero y a los sitios que ocupa dentro de la estructura, es más factible que exista conductividad por iones oxígeno con ayuda de la gran cantidad de sitios vacantes que reducen la energía para su difusión.

#### **4.3.2 Pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en KNN sobre muestras sinterizadas**

El parámetro denominado pérdidas dieléctricas o  $\tan \delta$ , representa indirectamente la magnitud de la conducción en el material. Esta conducción se atribuye a la existencia de campos eléctricos internos, es decir, dentro de los granos que constituyen el material, además de la existencia de sitios vacantes que incrementan la conductividad. La figura 4.10 muestra las pérdidas dieléctricas para las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas en función de la frecuencia y la temperatura. Al igual que la permitividad, aquí se aprecian las dos transiciones de fase  $T_{O-T}$  y  $T_C$ , no obstante este aspecto no es el más relevante en estas curvas. Lo más importante es observar la magnitud de las pérdidas en las transiciones, su dispersión respecto de la frecuencia y su variación con la temperatura. En las figuras 4.10a y b, se observa que la magnitud de  $\tan \delta$ , es considerablemente baja para casi todas las frecuencias excepto a 1 kHz donde esta se incrementa.

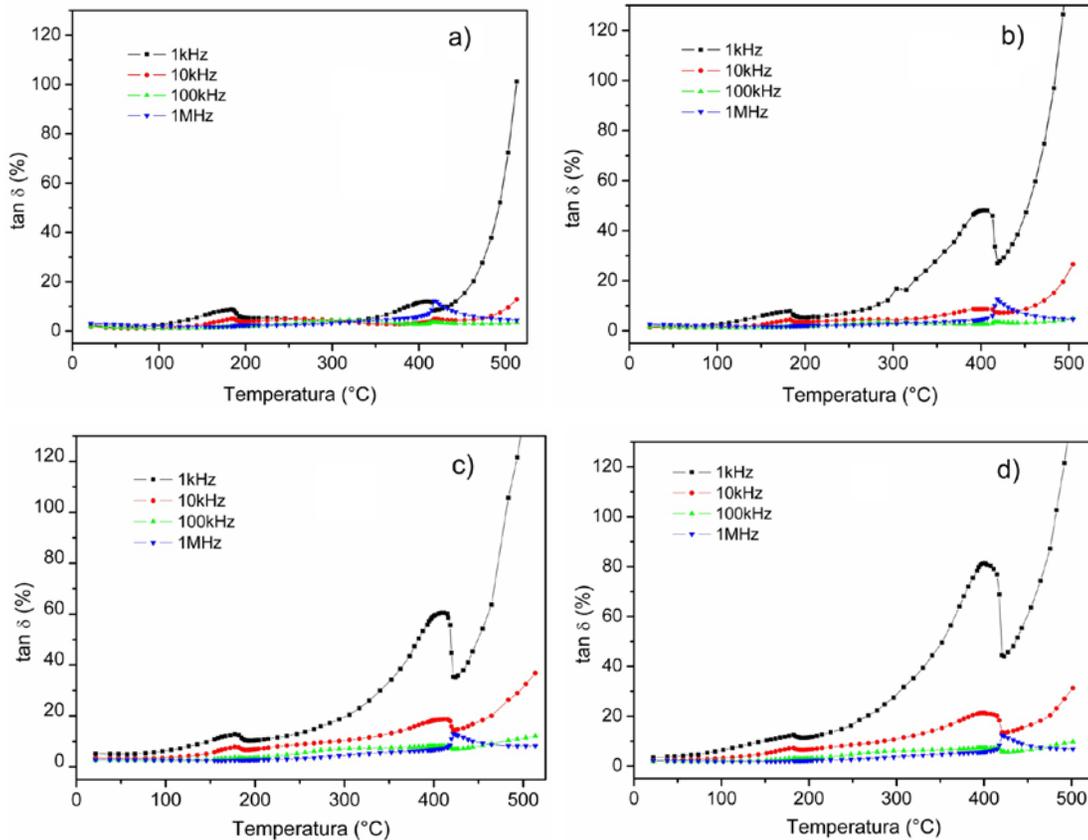


Figura 4.10. Pérdidas dieléctricas para muestras sinterizadas de KNN, a) 1060 , b) 1080, c) 1100 y d) 1120°C, por 2 h.

Además, se aprecia que aún en la primera transición ( $T_{O-T}$ ), la  $\tan \delta$  se mantiene bastante baja ( $<10\%$ ). Sólo cuando se ha superado  $T_C$ , la conductividad se incrementa de manera considerable, debido a la cantidad de portadores de carga a alta temperatura. Para las muestras sinterizadas a 1100 y 1120°C se aprecia que la dispersión y magnitud de la  $\tan \delta$  es mayor, esto se puede asociar a lo expuesto para la constante dieléctrica.

La estabilidad de la  $\tan \delta$ , significa que el material puede ser usado como sensor a alta temperatura ( $> 250^\circ\text{C}$ ) sin la disminución apreciable de la polarización remanente. En materiales piezoeléctricos duros la  $\tan \delta$ , debe ser pequeña, ya que son para aplicaciones de potencia, donde están sujetos a esfuerzos que pueden despolarizar el dispositivo. En materiales para sensores, las pérdidas dieléctricas por lo general son un poco mayores, ya que el objetivo es magnificar la respuesta de  $d_{33}$ .

### 4.3.3 Propiedades piezoeléctricas de KNN

Se ha observado que las propiedades piezoeléctricas de cerámicas KNN son sensibles a la temperatura de sinterización por la disminución en la densidad, a la formación de fase líquida, y a la gran cantidad de sitios vacantes dentro del material, como se ha expuesto en los párrafos anteriores. Al comparar las figuras 4.8 y 4.11, es posible observar que el comportamiento de la densidad,  $k_p$  y  $d_{31}$  es muy similar. En estos tres parámetros, se observa un máximo a la temperatura de sinterización de 1080°C. En el caso de  $k_p$ , este máximo corresponde a 0.36 y para  $d_{31}$  es de 30 pC/N. Por el contrario, la muestra con propiedades más bajas es la muestra sinterizada a 1120°C, y los valores para  $k_p$  y  $d_{31}$  son 0.20 y 19.1 pC/N, respectivamente. Los valores máximos obtenidos son comparables con los reportados en la literatura e inclusive superiores a muchos de ellos para la composición KNN sin agentes que mejoran la densificación [24-27]. De estos resultados, es posible observar que las propiedades están directamente relacionadas con la densidad del material, a mayor densidad mejores parámetros piezoeléctricos. Sin embargo algunos estudios sugieren que  $d_{33}$  (y entonces  $d_{31}$ ) también se afecta por el tamaño de los granos; granos más grandes representan valores más altos de  $d_{31}$ , sin embargo no se ha demostrado claramente el mecanismo que produce este comportamiento; se especula que el *switching* de los dominios se facilita cuando los cristales son más grandes. Hay que recalcar que el parámetro  $d_{33}$  está dado por la siguiente expresión

$$d_{33} = 2Q_{11}\epsilon_0\epsilon_{33}P_3 \quad (4.2)$$

donde  $\epsilon_{33}$  es la permitividad relativa o constante dieléctrica y  $P_3$  la polarización a lo largo de la dirección  $z$  (3),  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $Q_{11}$  es la constante electrostrictiva. De esta ecuación es posible dilucidar que los factores que determinan una mejora en este parámetro son, la constante dieléctrica y la polarización remanente, o ambas, cuando la composición se mantiene constante, ya que  $Q_{11}$  está más relacionada con la estructura cristalina y la magnitud del dipolo eléctrico como resultado de la distorsión respecto de la estructura cúbica ideal, la cual se presenta cuando  $T > T_C$ .

La validación y confiabilidad de los valores piezoeléctricos obtenidos se basa en el método utilizado para su cálculo, el cual implica la obtención de las curvas de admitancia de las muestras, en el intervalo que incluya su resonancia y antiresonancia en su modo radial, como fue mencionado en la parte experimental. Esto permite modelar la respuesta incluyendo la parte imaginaria de la conductancia y admitancia, de manera que es posible determinar de una forma más adecuada las pérdidas en el material, sin importar el mecanismo que conllevan a estas. En la figura 4.12 se presentan las gráficas experimentales y modeladas para la muestra sinterizada a 1080°C y de donde se extrajeron los parámetros piezoeléctricos. El modelado de las curvas fue similar para todas las muestras sinterizadas de la composición KNN. En la tabla 1 se presentan, los valores de  $k_p$  determinado mediante el método iterativo y la fórmula 3.2. De estas gráficas, se puede ver la diferencia entre las frecuencias de resonancia y antiresonancia, esta diferencia ( $\Delta f$ ) determina la magnitud de  $k_p$ , entre mayor esta diferencia, mayor el valor de  $k_p$ .

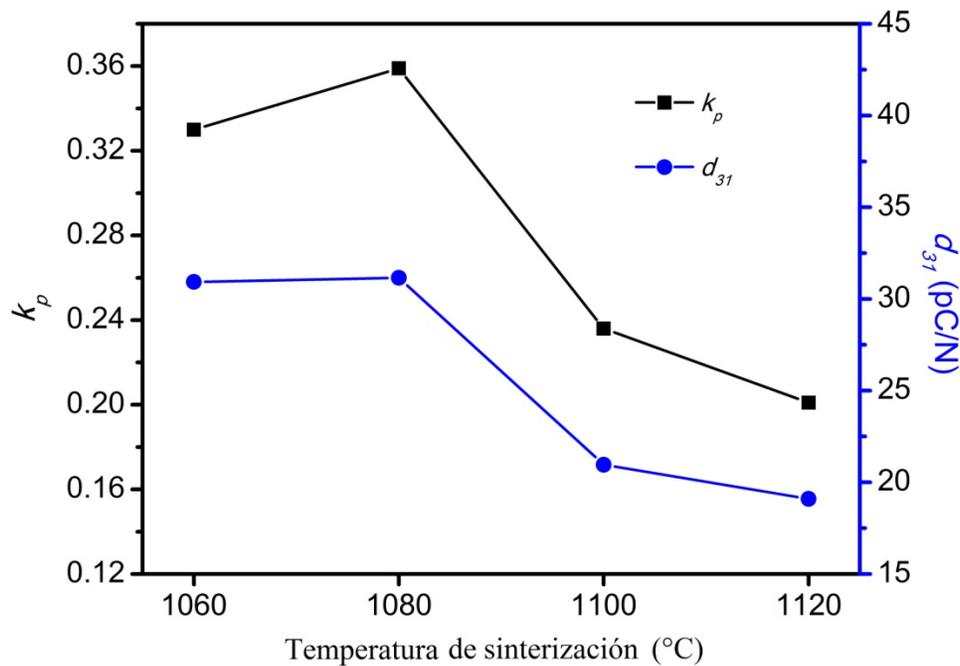


Figura 4.11. Variación del factor de acoplamiento electromecánico y constante de distorsión piezoeléctrica  $d_{31}$  en función de la temperatura de sinterización para KNN.

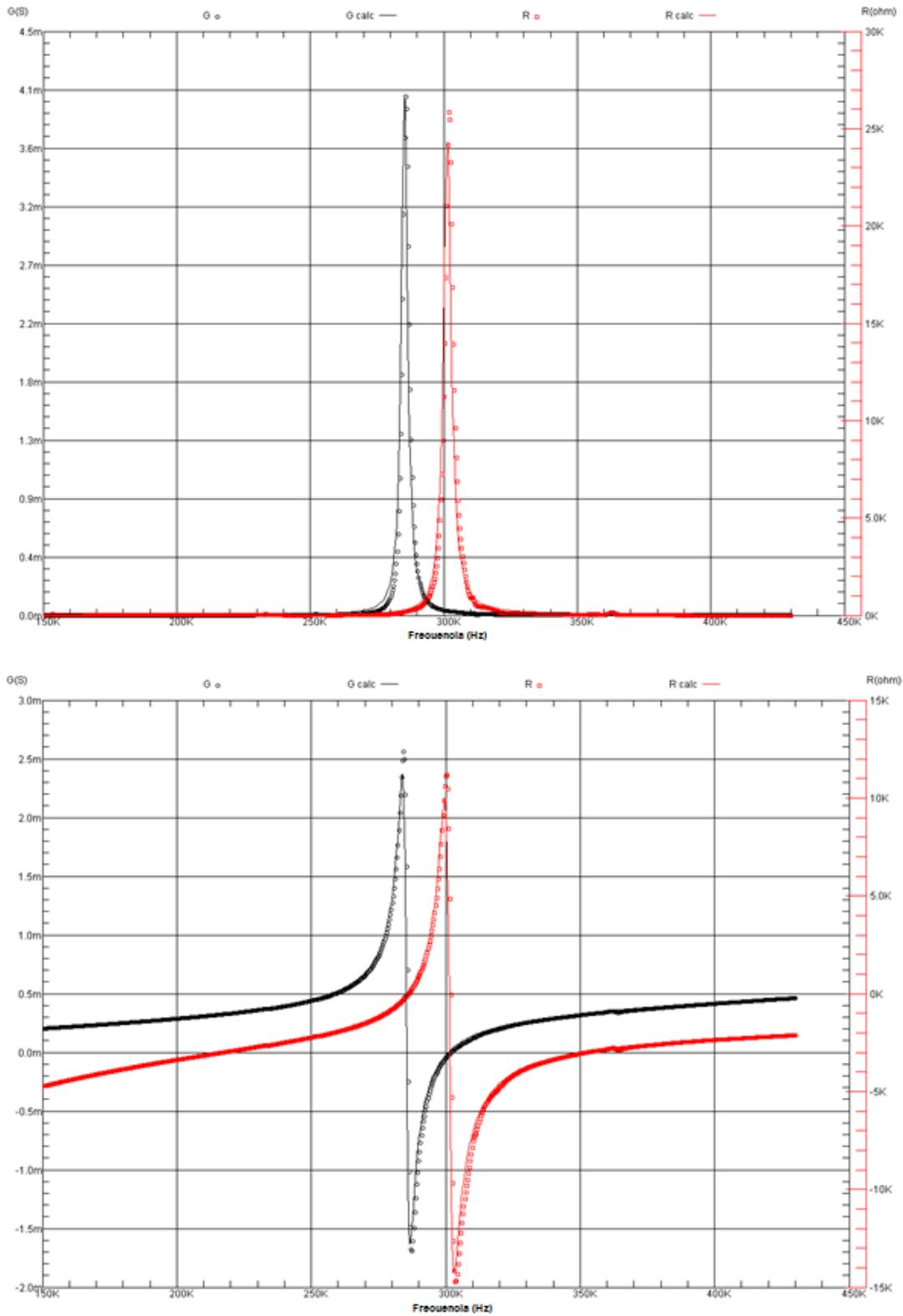


Figura 4.12. Parte real e imaginaria, de la admitancia (G) e impedancia (R) en la muestra KNN sinterizada a 1080°C, por 2 h.

Tabla 1. Propiedades piezoeléctricas de KNN sinterizado a diferentes temperaturas.

Parámetro	Temperatura de sinterización (°C)			
	1060	1080	1100	1120
$k_p$	<b>0.33</b>	<b>0.36</b>	<b>0.23</b>	<b>0.20</b>
$k_p$ (Ec. 3.2)	<b>0.34</b>	<b>0.37</b>	<b>0.24</b>	<b>0.20</b>
$-d_{31}$ (pC/N)	29.6	30.0	20.9	19.1
$\tan \delta$ (%) (100 kHz)	1.9	1.6	2.7	2.0
$T_c$ (°C)	418	419	423	423
$2P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	23.20	29.00	30.5	51.00
$2E_c$ (kV/cm)	19.10	16.50	17.20	18.10
$S_{11}^E$ ( $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ )	11.08-0.053i	9.13-0.092i	9.94-0.055i	12.04-0.052i
$S_{12}^E$ ( $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ )	- 2.80+0.013i	-2.17+0.022i	-3.00+0.017i	-3.05+0.013i
$\rho$ ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	4.27	4.33	4.28	4.17

#### 4.3.4 Propiedades ferroeléctricas de KNN

Los ciclos de histéresis ferroeléctricos de las muestras sinterizadas se muestran en la figura 4.13. La magnitud de la polarización remanente ( $P_r$ ) y del campo coercitivo ( $E_c$ ) son los dos parámetros más importantes que se pueden extraer de las gráficas. Por otro lado también la forma del ciclo ferroeléctrico nos da información importante. La  $P_r$  para las muestras sinterizadas a 1080 y 1100°C son muy similares como se puede apreciar, mientras que para 1060°C es ligeramente inferior. Estas tres muestras tienen ciclos bien saturados, por el contrario la muestra sinterizada a 1120°C presenta un ciclo ligeramente redondeado, este comportamiento se atribuye a la conductividad que presenta la muestra debido a los sitios vacantes generados por la pérdida de elementos alcalinos.

Si se considera el comportamiento de la constante dieléctrica,  $\tan \delta$ , el ciclo ferroeléctrico, además de las imágenes de MEB y la densidad, es posible concluir que las propiedades piezoeléctricas de la muestra sinterizada a 1080°C son las óptimas para esta composición debido a los factores extrínsecos que ya se han mencionado, que no dependen de la estructura cristalina de las muestras, puesto que las cuatro muestras presentan una fase ortorrómbica de

acuerdo con el diagrama de fases del sistema  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ . Los factores extrínsecos dependen de la temperatura de sinterización de estos materiales y de alguna manera es importante mencionar que este problema es muy similar en la mayoría de los materiales piezoeléctricos, incluyendo  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT), y  $\text{BaTiO}_3$ .

Referente a la relación que hay de la estructura cristalina con las propiedades piezoeléctricas, en las muestras de KNN sinterizadas a diversas temperaturas, hay que tomar en cuenta que en la celda ortorrómbica la polarización espontánea ( $P_E$ ) se puede orientar en las doce direcciones del tipo  $\langle 011 \rangle$ . Esta polarización implica que el átomo de niobio se desplaza hacia la dirección intermedia entre dos oxígenos. Como resultado se pueden encontrar dominios ferroeléctricos a  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  y  $180^\circ$ . Entonces en las cerámicas policristalinas preparadas es relativamente fácil que varios de los dominios tengan una dirección que coincida con el campo eléctrico aplicado y sea relativamente sencilla su polarización.

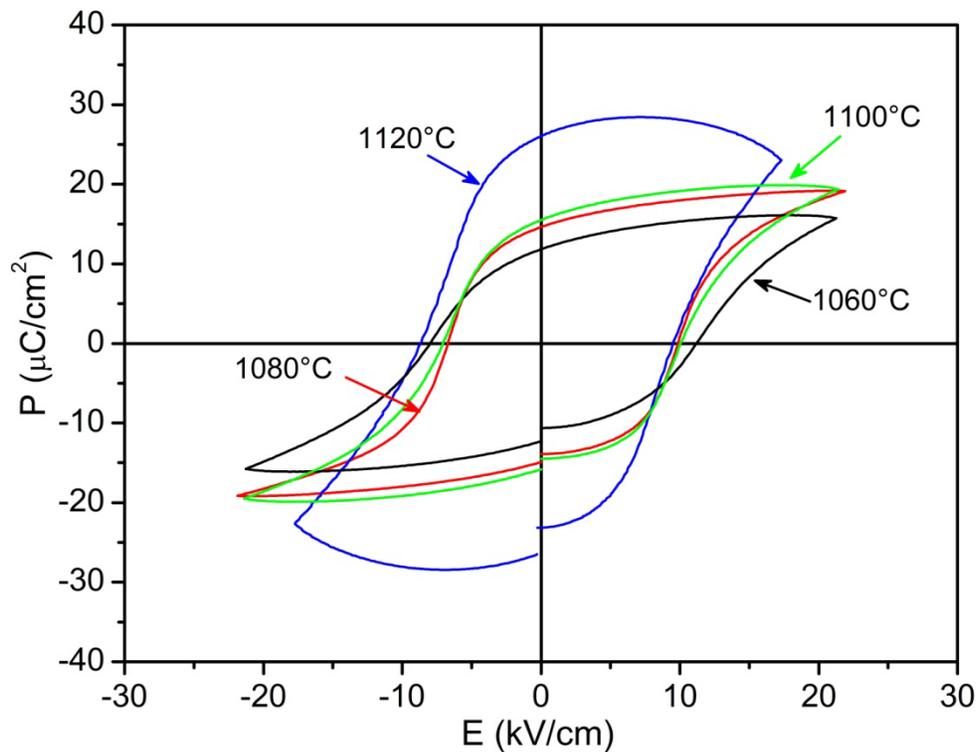


Figura 4.13. Ciclos de histéresis ferroeléctricos para muestras de KNN sinterizadas a diferentes temperaturas, por 2 h.

---

Sin embargo, la magnitud del dipolo eléctrico formado al desplazarse el niobio respecto de la posición ideal, normalmente no es muy grande (en BaTiO<sub>3</sub> el titanio se desplaza alrededor de 0.1 Å), y depende del tamaño de los átomos involucrados y del tipo de enlace formado entre el oxígeno y el potasio/sodio/niobio. Hay que tomar en cuenta que en el PZT hay dos contribuciones electrónicas muy importantes para que la polarización sea muy efectiva y, por ende, las propiedades piezoeléctricas mejoren de igual manera. Estas contribuciones electrónicas en el caso del plomo, están relacionadas con su configuración electrónica (electrones de valencia *p* con electrones no enlazantes *s*), donde se tienen pares libres de electrones no enlazantes que forman una interacción muy fuerte con el oxígeno y el titanio, debido a su tamaño pequeño y su alta carga, forma un enlace mayormente covalente con el oxígeno. Estas dos interacciones combinadas hacen que en el PZT se tengan propiedades piezoeléctricas muy importantes. En el caso del KNN, el potasio y el sodio no tienen el par libre de electrones (en orbitales *s*), además de su baja electronegatividad (0.8 para el potasio y 0.9 para el sodio) respecto de la del plomo (1.9), esto hace que sus enlaces con el oxígeno tengan un grado mayor de ionicidad.

Por otro lado, como se observó en las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas, la gran cantidad de sitios vacantes provoca que en las muestras sinterizadas a 1100 y 1120°C sea más complicada su polarización, debido a que bajo la acción de un campo eléctrico de alta magnitud, como los que se utilizan para la polarización, la conducción es grande. Debido a que este proceso se lleva a cabo a 130°C donde la movilidad de las vacancias es mayor, estas dos muestras presentaron problemas durante su polarización y si también se considera que puede existir fase líquida que no aporta al comportamiento ferroeléctrico aunado a la presencia de porosidad, entonces sus propiedades se ven disminuidas.

Entonces, descartando las contribuciones de la estructura cristalina, lo que se puede hacer para mejorar las propiedades piezoeléctricas en el KNN es mejorar el grado de densificación a una temperatura lo más baja posible para asegurar que el transporte de materia sea adecuado y que se elimine la porosidad lo máximo posible y además evitar la formación de fases secundarias por la volatilización de potasio y sodio, y evitar también la formación de fase líquida. Este mejoramiento de la densificación se puede hacer, descartado la adición de agentes densificantes, sintetizando polvos lo más finamente constituidos para que la energía superficial acumulada sirva como agente que ayude a obtener materiales más densos. Esto se

---

hace sintetizando polvos cerámicos mediante métodos como el que se ha desarrollado en este trabajo, secado por aspersión en combinación con el complejamiento del niobio. Otra opción es el uso de métodos asistidos de sinterización, como el sinterizado por arco eléctrico, que se abordará más adelante.

#### **4.4 Difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y de transmisión, de los polvos $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$**

La finalidad de la adición de litio a la composición KNN es mejorar las propiedades de los materiales y, al mismo tiempo se disminuye ligeramente la temperatura de sinterización. A continuación se presentan los resultados de la síntesis de esta composición.

En la figura 4.14 se presentan los resultados de difracción de rayos X de los polvos calcinados a diferentes temperaturas. El comportamiento en el proceso de calcinación de KNN nos mostró que la fase cristalina comienza a aparecer después de un tratamiento térmico a más de 500°C, es por eso que para esta composición se comenzaron a analizar los resultados a partir de 600°C. Como es posible observar, este comportamiento es muy similar al presentado para KNN, los polvos producto del secado por aspersión son amorfos. Cuando se calcinan a diferentes temperaturas se observa que gradualmente va quedando la fase KNLN (800°C). En los diferentes trabajos, donde se presentan las propiedades piezoeléctricas de composiciones similares, no se reportan resultados de difracción de rayos X de los polvos sintetizados, no obstante aseguran haber obtenido la fase pura, de igual manera no presentan imágenes de microscopia de barrido de los polvos sintetizados, de tal manera que no se puede saber si efectivamente han logrado la síntesis de la composición sin fase secundaria, además, no se puede corroborar el tamaño de las partículas. En esta composición, y otras similares, es común encontrar la formación de una fase secundaria, ya que el  $\text{LiNbO}_3$  posee una estructura cristalina diferente a la del KNN. El radio iónico del litio es mucho menor que el del potasio y sodio ( $\text{K}^+=1.64$ ,  $\text{Na}^+=1.39$  y  $\text{Li}^+=0.92$ ), el litio ocupa el sitio cristalográfico que normalmente ocupan el potasio y el sodio. Esta diferencia en tamaño provoca una distorsión de la estructura. En la figura 4.15, se presentan imágenes de microscopia electrónica de barrido que corresponden a polvos de esta composición, calcinados a diferentes temperaturas.

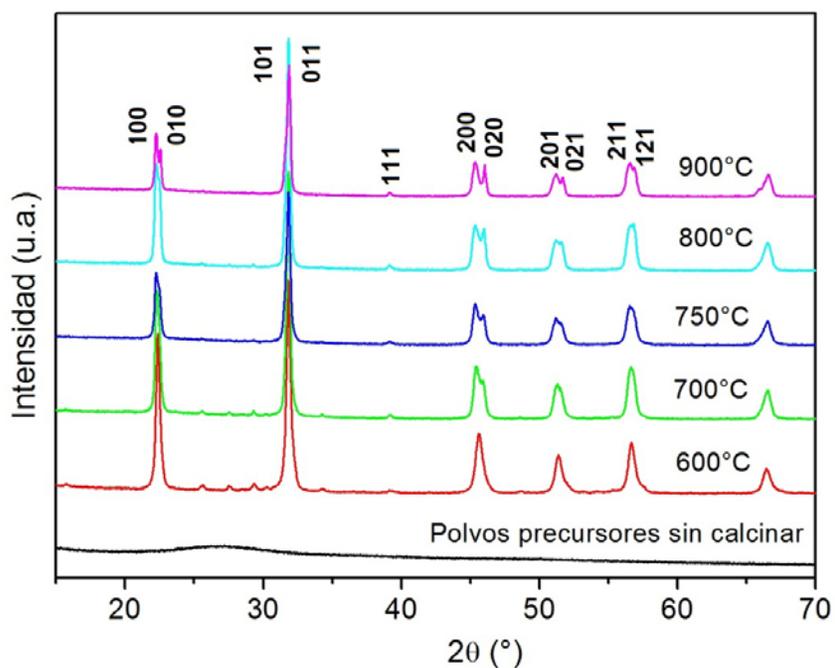


Figura 4.14. Resultados de difracción de rayos X para  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}NbO_3$ , calcinados a diferentes temperaturas.

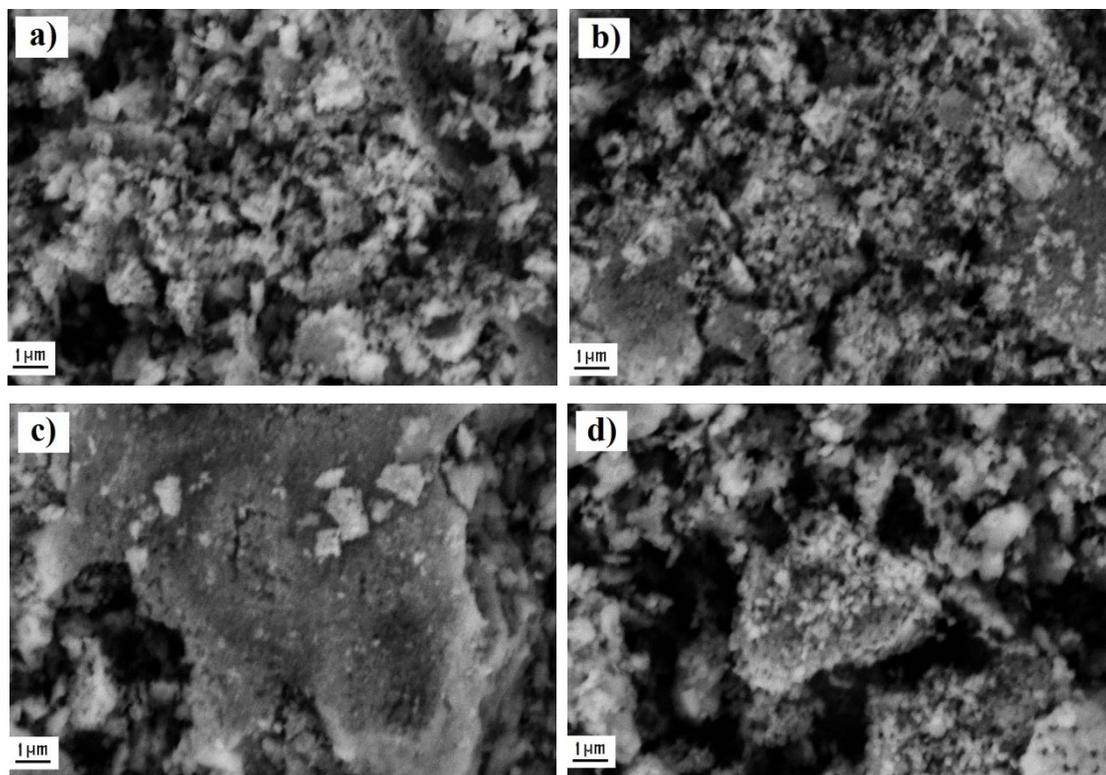


Figura 4.15. Imágenes de MEB para muestras de polvos KNLN calcinadas a: a) 700°C, b) 750°C, c) 800°C y d) 900°C, por una hora.

La morfología observada en los polvos es similar al KNN, sólo que en esta ocasión los polvos son más finos, como se puede apreciar en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión, figura 4.16. En la figura 4.16a se observa que los polvos están constituidos por aglomerados grandes ( $>1\mu\text{m}$ ), como resultado del uso de compuestos orgánicos durante la síntesis y en la figura 4.16b se observan cristales nanométricos de KNLN, donde se obtuvo un tamaño promedio de cristal de 144 nm, medido sobre imágenes de MET. Planos cristalográficos bien definidos obtenidos en estos polvos se muestran en las figura 4.16c. El análisis termogravimétrico realizado sobre los polvos obtenidos del secado por aspersión revelan un comportamiento completamente análogo al registrado para el KNN, primero una eliminación de humedad residual seguida de la descomposición de la materia orgánica y posterior eliminación de carbono residual, dando un porcentaje de pérdida de masa total del 60 %. Si se comparan los resultados para las dos composiciones, KNN y KNLN, esto demuestra la reproducibilidad del método.

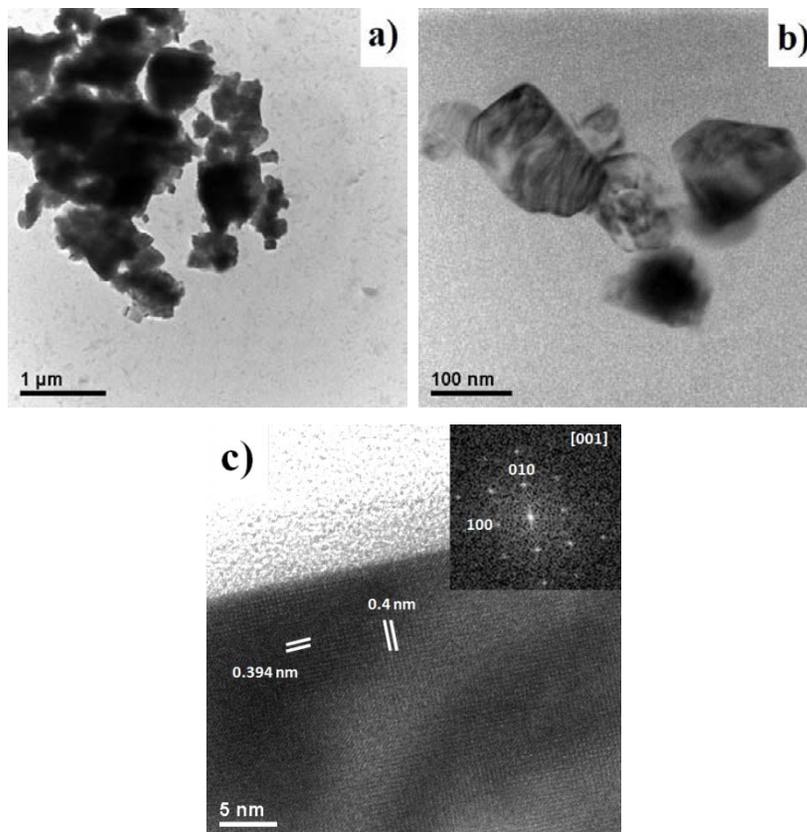


Figura 4.16. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de KNLN calcinado a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora, a) y b) campo claro, c) alta resolución.

#### 4.5 Resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB) de KNLN en muestras sinterizadas

En la figura 4.17 se presentan los resultados de difracción de rayos X de las muestras de la composición KNLN, sinterizadas a diversas temperaturas. La temperatura de sinterización disminuye con la adición de  $\text{Li}^{+1}$ . Con un 3 a 7 % en mol de  $\text{Li}^{+1}$ , en sustitución de potasio/sodio, la temperatura disminuye entre 20 y 40°C. Los resultados demuestran que para las muestras sinterizadas a 1040 y 1060°C, además de la fase perovskita, existe una pequeña cantidad de fase secundaria del tipo bronce de tungsteno ( $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ), esta fase aparece normalmente en este tipo de composiciones durante la etapa de densificación mediante fase líquida [23]. Además, hay que subrayar que el niobato de litio tiene una estructura ilmenita, distinta a la perovskita, es por esta razón que el límite de solubilidad de  $\text{Li}^{+1}$  en  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  es bajo, algunos reportes mencionan que este límite se encuentra alrededor del 7 a 8 % en mol [28], sin embargo otros estudios [23] resaltan que la fase secundaria aparece desde 3 % mol debido a la fase líquida que se forma a alta temperatura y a la eliminación considerable de sodio. En las muestras sinterizadas a mayor temperatura, se observa que esta fase desaparece.

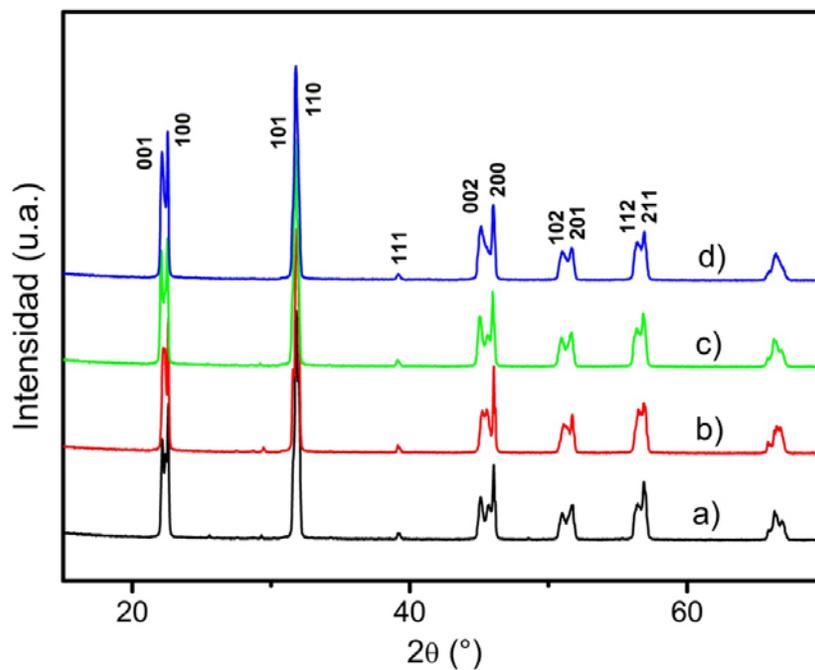


Figura 4.17. Difracción de rayos X para muestras sinterizadas de KNLN: a) 1040, b) 1060, c) 1080 y d) 1100°C, por 2 horas.

Se ha observado que en una misma composición, cuando se varía la temperatura de sinterización [29], se puede inducir una transición de fase, debido a la eliminación de sodio y potasio y a que estos materiales son muy sensibles a ligeros cambios en composición, estas ligeras variaciones promueven cambios estructurales, que se reflejan en las propiedades de las muestras sinterizadas.

En relación a las imágenes de microscopía electrónica de barrido, mostradas en la figura 4.18, es posible observar que para esta composición, el tamaño promedio de los granos se ha incrementado. Este incremento en el tamaño de los granos se debe a una mayor velocidad de transporte de materia. Hay que recordar que el radio iónico del litio es muy pequeño respecto del sodio y potasio, y su movilidad a elevada temperatura es mayor. El tamaño de grano es de alrededor de  $4\ \mu\text{m}$  para la muestra sinterizada a  $1040$  y próximo a  $7\ \mu\text{m}$  cuando se sinteriza a  $1100^\circ\text{C}$ . Por otro lado, la morfología pseudo-cúbica se mantiene al igual que para la composición KNN, y el comportamiento en el crecimiento anormal de los cristales también se mantiene.

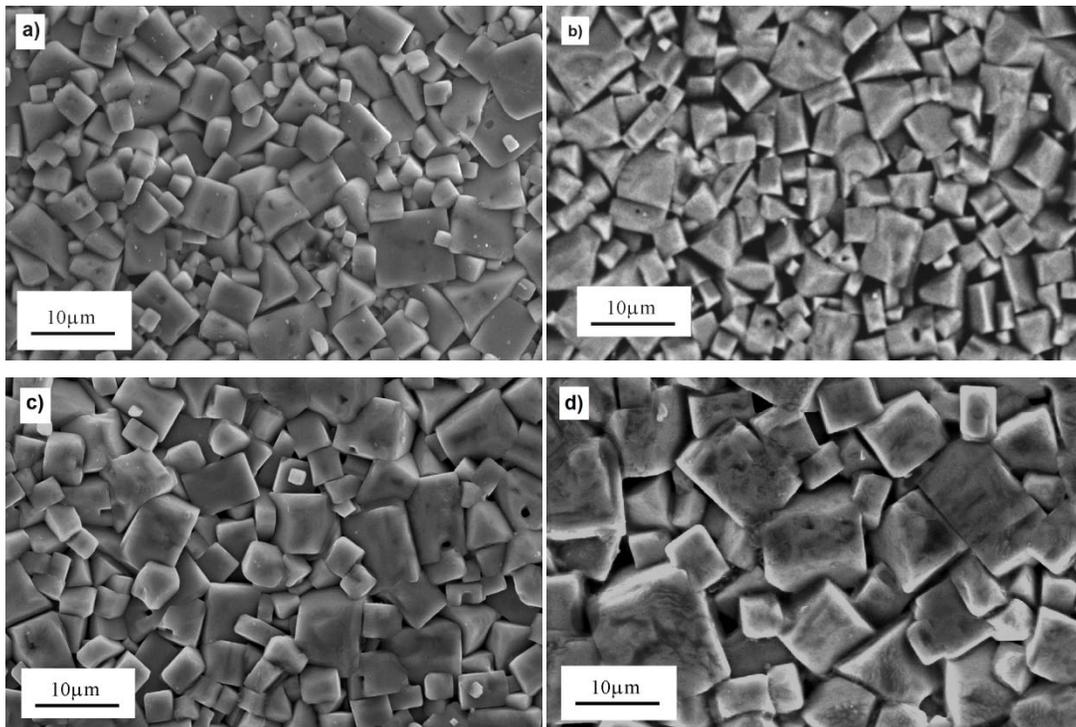


Figura 4.18. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de muestras sinterizadas: a)  $1040$ , b)  $1060$ , c)  $1080$  y d)  $1100^\circ\text{C}$ , por dos horas.

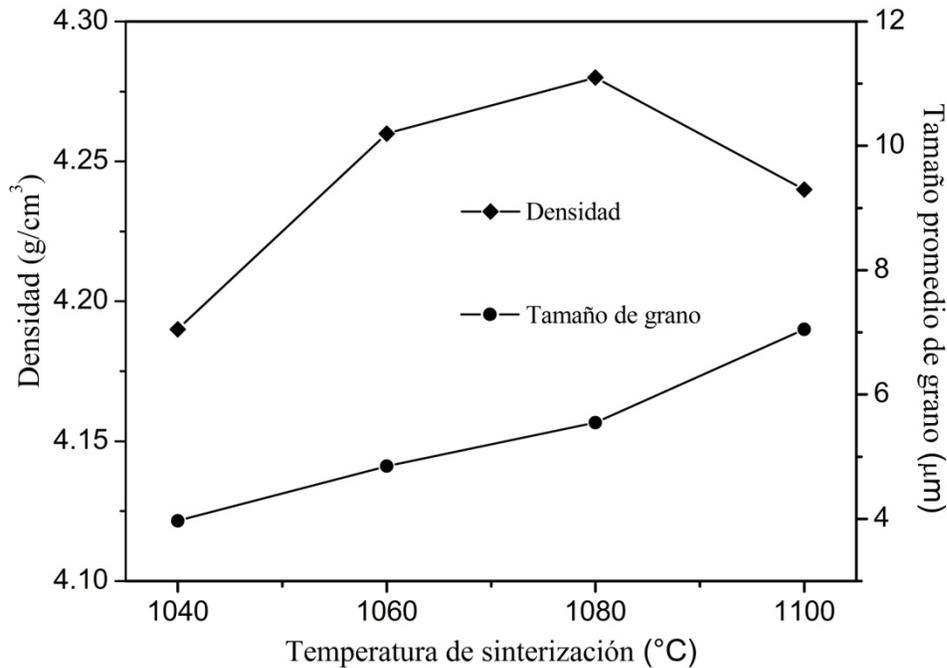


Figura 4.19. Densidad y tamaño de grano, en función de la temperatura de sinterización, para muestras cerámicas KNLN sinterizadas a diferentes temperaturas.

El comportamiento del tamaño de grano respecto de la temperatura de sinterización, es similar con respecto al de la composición KNN, a medida que se incrementa la temperatura aumenta el tamaño promedio de los granos, guardando una relación casi lineal, como puede observarse en la figura 4.19. Inicialmente la densidad es baja, alcanza un máximo en 1080°C y, finalmente, disminuye a 1100°C. Este comportamiento es totalmente análogo en KNN y nuevamente hay un intervalo estrecho de temperatura ( $\Delta T \sim 60^\circ\text{C}$ ) para una sinterización adecuada de estas cerámicas.

#### 4.6 Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de KNLN

En esta sección se mostrará cómo se han modificado las propiedades con la pequeña cantidad de litio agregada en solución sólida. Los efectos son considerables como se observará.

##### 4.6.1 Permitividad dieléctrica de muestras sinterizadas

El aspecto más importante en las curvas de permitividad, en función de la temperatura, mostradas en la figura 4.20, es que las transiciones  $T_{O-T}$  y  $T_C$  se han modificado, la

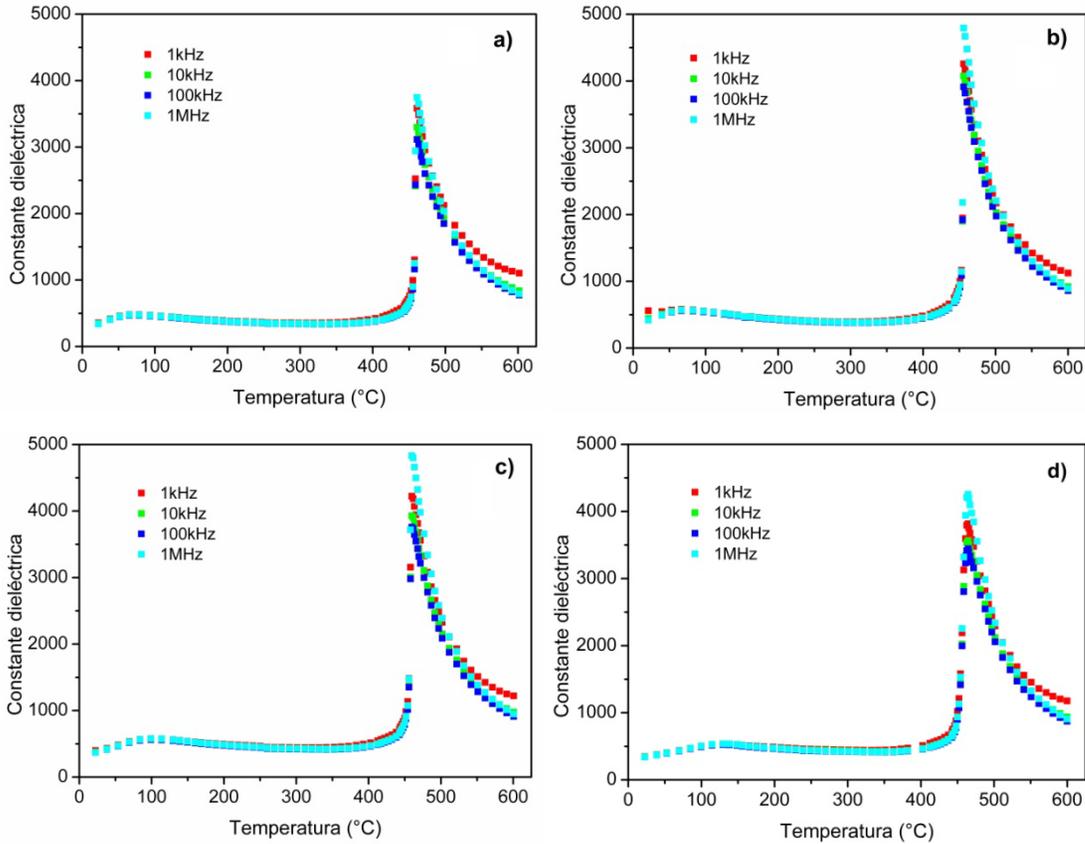


Figura. 4.20. Permitividad (Constante) dieléctrica, en función de la temperatura, para muestras sinterizadas de KNLN: a) 1040, b) 1060, c) 1080 y d) 1100°C.

primera se ha desplazado considerablemente, muy próxima a temperatura ambiente, mientras que  $T_C$  se ha incrementado ligeramente ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) respecto de las transiciones en KNN.

Definitivamente el incremento en el intervalo de estabilidad térmica de la fase tetragonal se debe a la cantidad de litio agregada, a pesar que es 5 % en mol respecto al potasio y sodio. Como se mencionó en la sección 4.4, la gran diferencia de radios iónicos entre estos elementos, permite que el número de coordinación del litio disminuya, algunos oxígenos se desplazan a mayores distancias que las promedio, permitiendo la estabilización de la fase tetragonal.

El sitio dodecaédrico que ocupa el potasio/sodio/litio se muestra en la figura 4.21, estos elementos en la estructura cristalina se encuentran coordinados por 12 átomos de oxígeno, excepto el litio cuya coordinación es menor. Es común que 4 de los oxígenos se alejen algunas fracciones de angstrom para promover una coordinación de 8. Estos desplazamientos

de los oxígenos permiten estabilizar la fase tetragonal en un intervalo mayor de temperatura, como se observó en las curvas de permitividad.

En las gráficas de la figura 4.20 también puede observarse que la transición es de tipo normal ferroeléctrica. Esto se refleja en la magnitud y el ancho de la transición y se puede corroborar construyendo la gráfica de  $1/\varepsilon$  en función de la temperatura, aplicando la ley de Curie-Weiss para determinar la diferencia  $T_C - T_0$ , como se menciona en el capítulo de marco teórico. Esta diferencia debe ser mayor que cero para un material con un tipo de transición ferroeléctrica normal, cuando esta diferencia es cero, e incluso menor que cero, se tiene un material con transición de tipo relaxor. La gráfica para la muestra KNLN sinterizada a  $1060^\circ\text{C}$  se muestra en la figura 4.22, y los resultados que incluyen la constante  $C$ , y la diferencia  $T_C - T_0$  se presentan en la tabla 2.

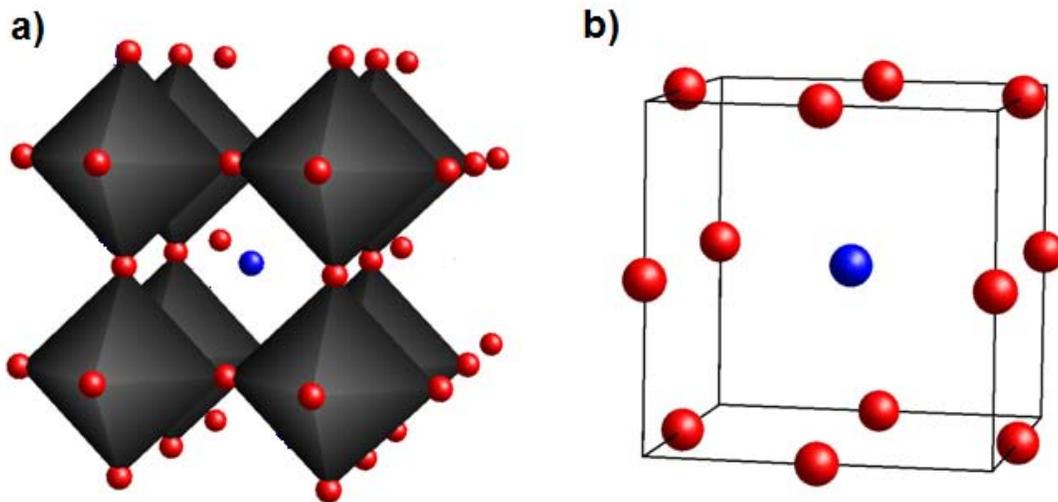


Figura 4.21. Sitio dodecaédrico en la estructura perovskita.

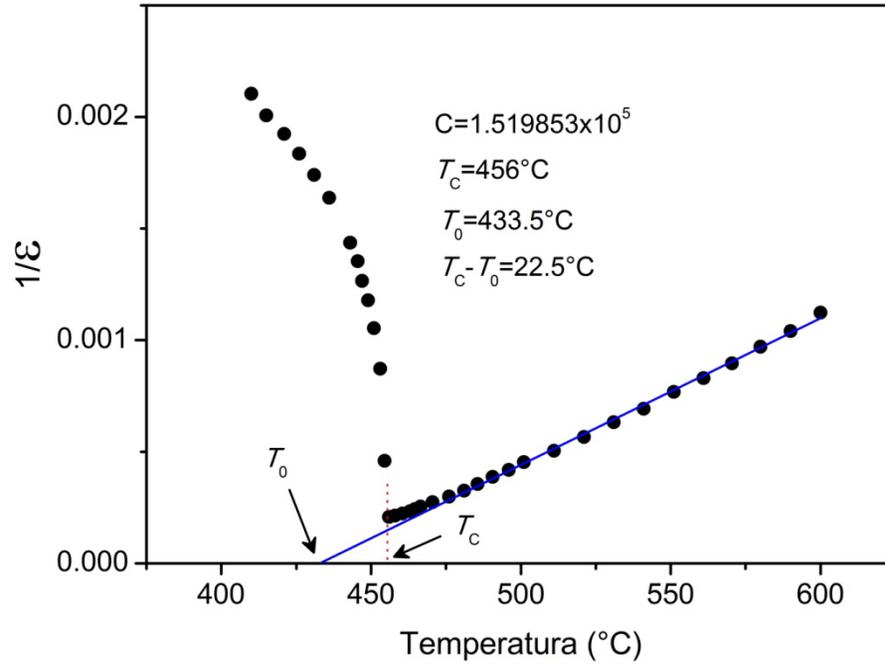


Figura 4.22. Inverso de la permitividad en función de la temperatura para la muestra KNLN sinterizada a 1060°C, por 2 horas.

Tabla 2. Valores de  $T_c$ ,  $T_0$ ,  $C$  y  $T_c - T_0$  para las muestras KNLN sinterizadas a diversas temperaturas.

Muestra	$C$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_0$ (°C)	$T_c - T_0$ (°C)
KNLN 1040°C	$1.356101 \times 10^5$	461.0	433.0	28.0
KNLN 1060°C	$1.519853 \times 10^5$	456.0	433.5	22.5
KNLN 1080°C	$1.580425 \times 10^5$	459.8	436.3	23.5
KNLN 1100°C	$1.467825 \times 10^5$	463.6	440.2	23.4

A pesar que en el sitio *A* de la estructura se ha agregado litio, de tal manera que hay tres diferentes elementos en esta posición, se observa que la transición se mantiene como una transición ferroeléctrica normal. La magnitud de  $T_c - T_0$  es menor para la muestra sinterizada a 1060°C, sin embargo es muy similar a las sinterizadas a mayor temperatura. La diferencia en el grado de densificación modifica estas cantidades, además como se observó en la figura 4.19, la muestra con menor densidad fue la sinterizada a 1040°C, las otras tres presentaron densidades muy similares y eso se refleja en la magnitud de  $\Delta T$ .

#### 4.6.2 Pérdidas dieléctricas en muestras sinterizadas de KNLN

En la figura 4.23 se muestran las gráficas de la  $\tan \delta$  y su comportamiento en función de la temperatura, a diferentes frecuencias. En las gráficas 4.23a-4.23c, se aprecia una ligera dispersión de la  $\tan \delta$  a bajas frecuencias, hay que tomar en cuenta que la transición de la estructura ortorrómbica a tetragonal se encuentra muy próxima a la temperatura ambiente, pero ligeramente por arriba. Esto se comprueba ya que la anomalía de la tangente de pérdidas desaparece alrededor de los 70°C para la muestra sinterizada a 1060°C y antes de los 40°C para 1040 y 1080°C, respectivamente. Por otro lado, a baja frecuencia la magnitud de las pérdidas aumenta debido a la dependencia que hay entre ellas, cuya relación es inversa. Pero también son afectadas por los sitios vacantes y la porosidad de los materiales [21-22,30]. El valor de las pérdidas a la temperatura  $T_C$  en la muestra sinterizada a 1060°C es mínimo para las frecuencias de 1 y 10 kHz, respecto a los de las otras muestras.

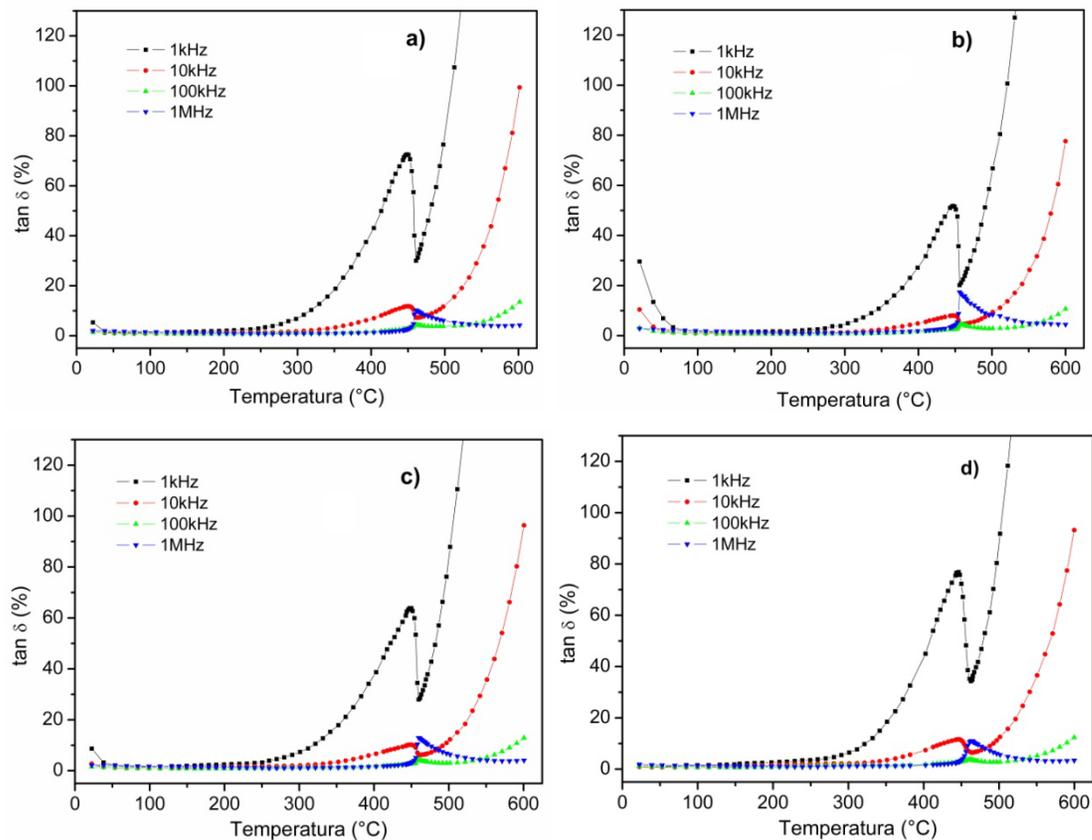


Figura 4.23. Pérdidas dieléctricas para muestras sinterizadas de KNLN, a) 1040, b) 1060, c) 1080 y d) 1100°C, por 2 h.

Esto puede deberse a la menor cantidad de poros y sitios vacantes respecto de las muestras sinterizadas a mayor temperatura. Este comportamiento concuerda con lo observado para la permitividad.

#### 4.6.3 Propiedades piezoeléctricas de KNLN

Los parámetros piezoeléctricos de los materiales libres de plomo de la familia KNN se incrementan cuando la transición de fase  $T_{O-T}$  ocurre próxima a la temperatura ambiente. Los resultados de la permitividad han mostrado que la cantidad de  $\text{Li}^+$  agregada en solución sólida ha permitido que esta transición ocurra ligeramente por arriba de la temperatura ambiente ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) y, como ya se mencionó, esto se debe a la distorsión de la red cristalina debido al tamaño del radio iónico del  $\text{Li}^+$ .

Esta cantidad de litio agregada ha provocado que la permitividad se incremente. Si consideramos la expresión 4.2, donde se relaciona la magnitud de ésta con la constante piezoeléctrica  $d_{33}$ , es de esperarse un incremento en los parámetros piezoeléctricos.

En la figura 4.24 se presentan los resultados del factor de acoplamiento electromecánico y la constante piezoeléctrica  $d_{31}$ . El comportamiento de estas propiedades sigue una tendencia como en la composición KNN, primero hay un ligero incremento y después decrecen cuando la temperatura de sinterización excede los  $1060^\circ\text{C}$ .

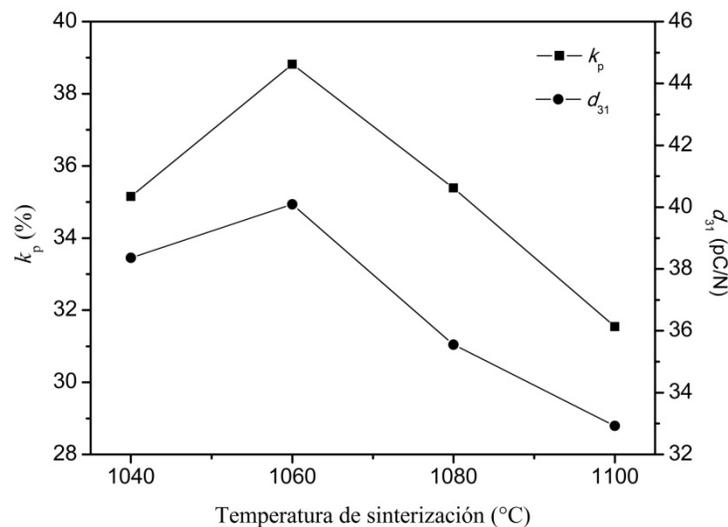


Figura 4.24. Factor de acoplamiento electromecánico y constante de distorsión piezoeléctrica  $d_{31}$ , en función de la temperatura de sinterización en KNLN.

---

Normalmente el litio promueve una disminución en la temperatura de sinterización, esta se ha reducido en 20°C respecto a la del KNN. Por otro lado los parámetros  $k_p$  y  $d_{31}$ , son mayores en esta composición.  $k_p$  para el KNN a su temperatura óptima (1080°C) es de 0.36, mientras que en KNLN es de 0.38. Respecto a  $d_{31}$ , para el KNN es de 30 pC/N y para KNLN de 40 pC/N. Evidentemente se observa un incremento en ambos parámetros como resultado de la distorsión estructural en la composición KNLN.

Además de la diferencia en tamaño que existe entre los tres iones  $K^+/Na^+/Li^+$ , hay que tener en cuenta que también existe una ligera diferencia en electronegatividades ( $K = 0.8$ ,  $Na=0.9$  y  $Li=1$ ), entonces es de esperar que el enlace Li-O tenga un carácter más covalente que los enlaces K-O y Na-O. El carácter más covalente del enlace y la distorsión estructural pueden contribuir a este incremento en los parámetros piezoeléctricos. Al respecto no se han hecho investigaciones de la influencia del tipo de los enlaces en estos materiales sobre sus propiedades. En PZT ya se ha comprobado que la hibridación de los enlaces Pb-O y Ti-O tienen una repercusión muy importante en la inestabilidad que produce la ferroelectricidad.

En la figura 4.25 se presenta la modelación de la admitancia en su parte real e imaginaria en la resonancia radial de la muestra KNLN sinterizada a 1060°C por dos horas. Como se observa, el ajuste del modelo a los datos experimentales es bueno. En la curva de la parte real se observa claramente el incremento en la separación de la frecuencia de resonancia y antiresonancia ( $\Delta f$ ), esta diferencia se incrementa conforme lo hace el parámetro  $k_p$ . En la tabla 3 se presentan los parámetros piezoeléctricos para las muestras de esta composición sinterizadas a sus diferentes temperaturas.

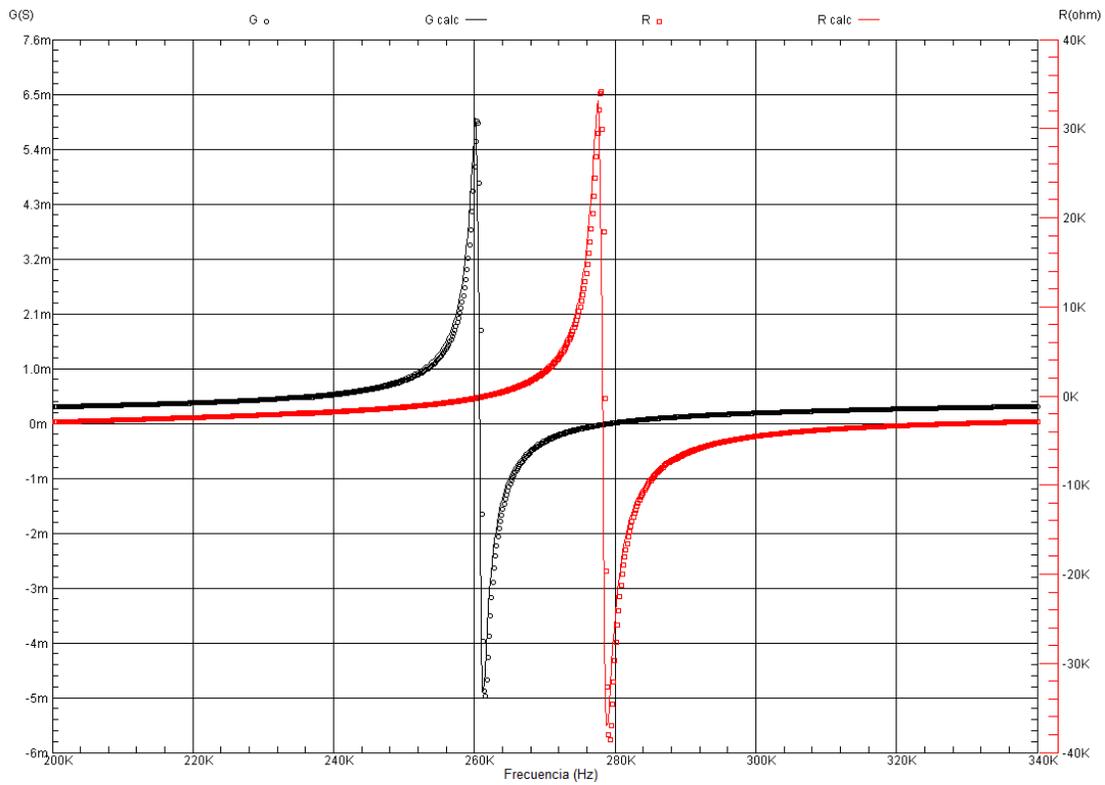
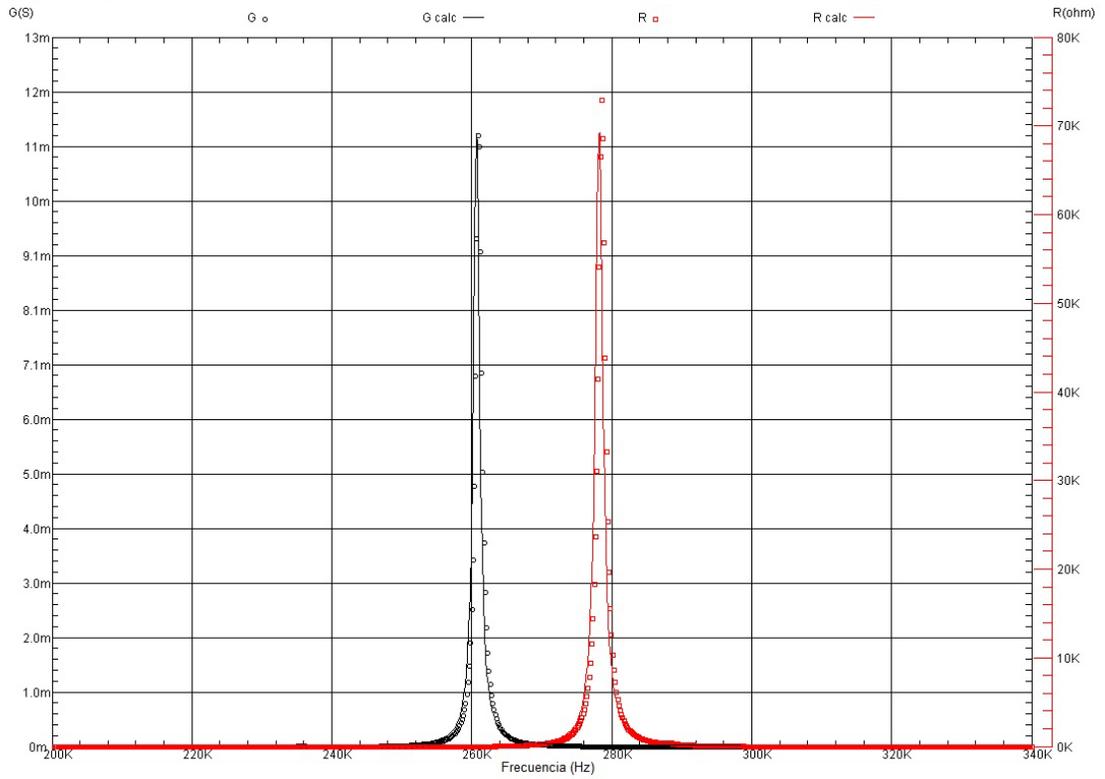


Figura 4.25. Parte real e imaginaria, de la admitancia (G) e impedancia (R) para la muestra KNLN sinterizada a 1060°C por 2 h.

Tabla 3. Propiedades piezoeléctricas de KNLN sinterizado a diversas temperaturas.

Parámetro	Temperatura de sinterización (°C)			
	1040	1060	1080	1100
$k_p$	<b>0.35</b>	<b>0.38</b>	<b>0.35</b>	<b>0.31</b>
$k_p$ (Ec. 3.2)	<b>0.36</b>	<b>0.40</b>	<b>0.37</b>	<b>0.32</b>
$-d_{31}$ (pC/N)	38.3	40.0	35.5	32.9
$\tan \delta$ (%) (100 kHz)	1.4	3.1	1.5	1.1
$T_c$ (°C)	461	456	460	464
$2P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	6.42	13.01	43.62	24.72
$2E_c$ (kV/cm)	19.56	22.00	23.33	20.97
$S_{11}^E$ ( $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ )	13.018 - 0.0672i	11.241 - 0.041i	10.852 - 0.0425i	11.902 - 0.0334i
$S_{12}^E$ ( $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ )	-2.886 + 0.015i	-2.605 + 0.00966i	-2.542 + 0.00995i	-3.482 + 0.009792i
$\rho$ ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	4.19	4.26	4.28	4.24

#### 4.6.4 Propiedades ferroeléctricas de KNLN

La figura 4.26 muestra los ciclos de histéresis medidos para las muestras sinterizadas. A pesar de la mejora en los parámetros piezoeléctricos para las muestras sinterizadas a 1040 y 1060°C, sus correspondientes ciclos ferroeléctricos presentan algunas anomalías. Primero, aparentemente estas dos muestras tienen ciclos no saturados. Segundo, la parte izquierda es más “delgada” que la parte derecha. Tercero, la polarización remanente de estas dos muestras es mucho menor que la de las muestras sinterizadas a 1080 y 1100°C.

Para explicar este comportamiento hay que tener en cuenta la existencia de sitios vacantes en el material. Para que exista neutralidad dentro del material, si hay vacancias de potasio y/o sodio y/o litio, tienen que crearse vacancias de oxígeno (en relación de 2 del metal por cada una de oxígeno). Estos sitios vacantes de cationes y aniones se agrupan normalmente para formar dipolos eléctricos, aparte de los dipolos propios del material. Es sabido que estos defectos migran hacia las fronteras de grano, creando lo que en ferroelectricidad se conoce como “campos eléctricos internos”, estos dipolos tienden a alinearse con los dipolos de los

dominios ferroeléctricos, o se acumulan también en las paredes de dominio y en las fronteras de grano.

Entonces esto evita la rotación e inversión de la polarización al aplicar el campo eléctrico cuando se obtienen los ciclos de histéresis. Es por ello que hacia donde están orientados los dipolos, se satura el ciclo y aparece más “delgado”. Las otras dos muestras donde no aparece esa anomalía, 1080 y 1100°C, los ciclos están bien saturados, obteniendo una polarización remanente mucho mayor en la muestra de 1080°C. Hay que mencionar que estos ciclos se obtienen a temperatura ambiente, y que la polarización de las muestras para determinar las propiedades piezoeléctricas se hace a más de 100°C, donde la polarización de las muestras se facilita. Por otro lado, hay que tener en cuenta que este comportamiento de los campos internos dentro de cada grano no son iguales, sin embargo durante la medición se obtiene un promedio de todos los granos que constituyen la muestra, de tal manera que puede haber gradientes en la concentración de estos dipolos creados por sitios vacantes.

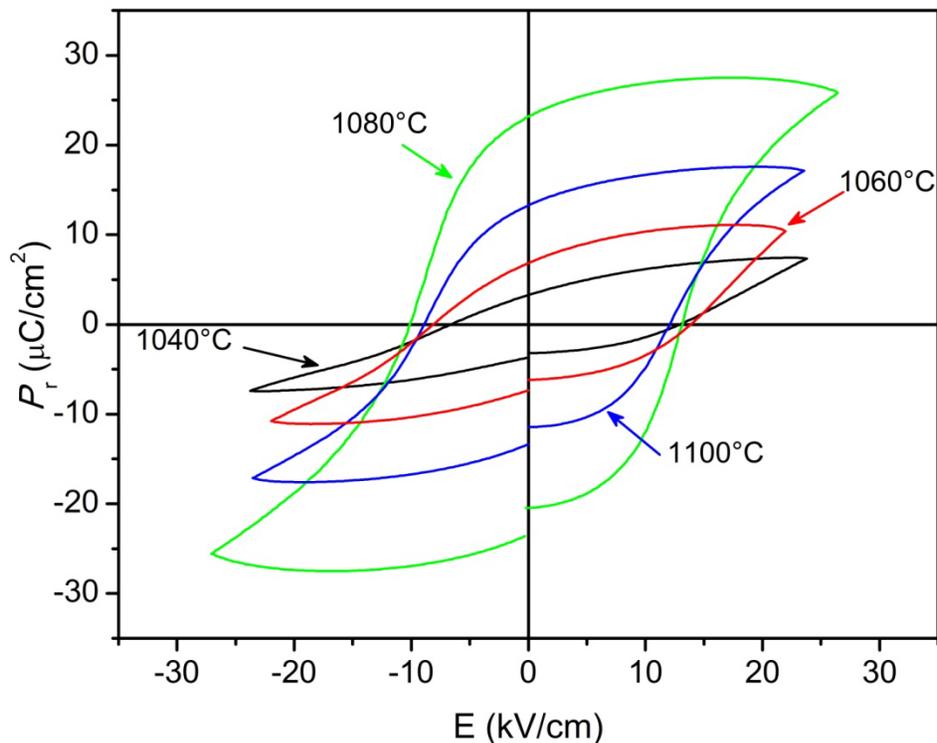


Figura 4.26. Ciclos de histéresis ferroeléctricos para muestras de KNLN sinterizadas a diferentes temperaturas, por 2 h.

#### 4.7 Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión de los polvos sintetizados de $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_3$

La formación de la solución sólida  $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_3$  durante el proceso de calcinación y la formación de la fase cristalina se muestra en la figura 4.27. Es evidente que se ha obtenido la fase cristalina libre de fases secundarias a  $800^\circ\text{C}$ . La evolución de las muestras durante la calcinación es totalmente análoga a las otras dos composiciones analizadas anteriormente. Esto demuestra que el método de síntesis propuesto promueve un mezclado homogéneo de los componentes, lo que permite que se obtengan polvos cristalinos a temperatura relativamente baja con un corto tiempo de tratamiento térmico. Los materiales cerámicos ferroeléctricos libres de plomo, y en particular el KNN y composiciones derivadas, son muy sensibles a variaciones en composición, resultando en la formación de fases secundarias. El límite de solubilidad del litio en conjunto con el tántalo, puede variar, si estos dos elementos se agregan en proporciones iguales o diferentes. Se ha reportado que en cantidades iguales, el límite de solubilidad se encuentra próximo a 7-8% en mol [31-32]. Sin embargo cuando estos se agregan en cantidades diferentes el tántalo es soluble en un 40% en mol respecto del niobio [33].

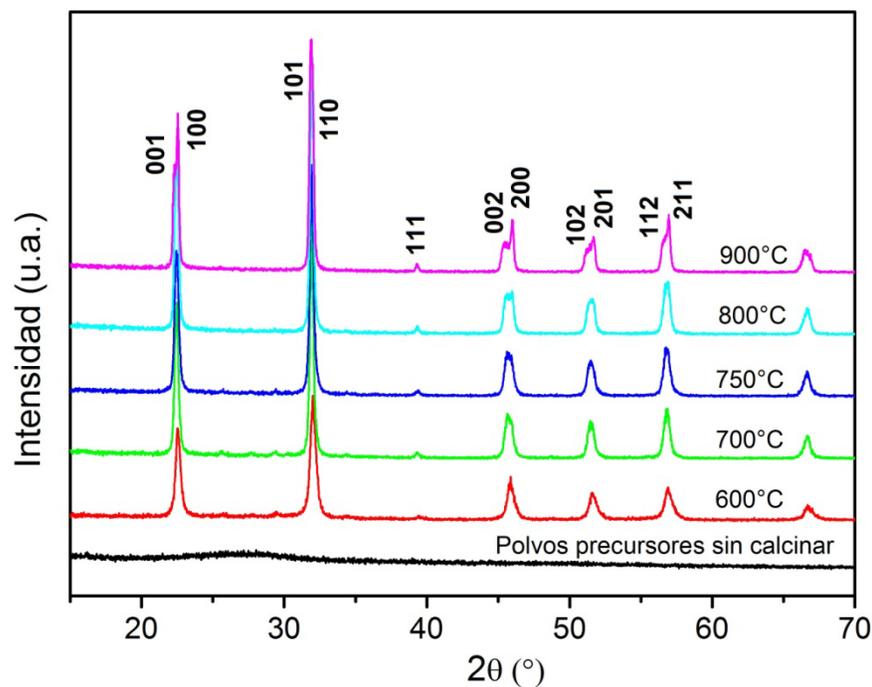


Figura 4.27. Difracción de rayos X para polvos de KNLNT calcinados a diferentes temperaturas.

El tántalo en la solución sólida ocupa los sitios del niobio, en coordinación octaédrica, debido a sus radios iónicos ( $0.64 \text{ \AA}$  en ambos casos) iguales e igual valencia de +5. El hecho de ocupar el mismo grupo en la tabla periódica hace que su comportamiento químico sea similar [34], es por ello que se aprovechó esta característica para usar el método de estabilización con un ácido orgánico polifuncional como se ha hecho con titanio [35] y utilizar el secado por atomización donde normalmente se prefiere tener los iones de interés en solución.

Los resultados obtenidos del análisis TG han demostrado de igual manera que en KNN y KNLN que se eliminan la mayor cantidad de agua y materia orgánica antes de los  $700^\circ\text{C}$ . Es por esta razón que para la preparación de muestras sinterizadas se utilizaron los polvos calcinados a  $800^\circ\text{C}$ , por una hora. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido y de transmisión de los polvos sintetizados demuestran que la adición de tántalo ha disminuido el tamaño de cristal. Estas imágenes se muestran en las figuras 4.28 y 4.29, respectivamente. El tamaño promedio de cristal medido sobre imágenes de MET es de  $100 \text{ nm}$ . Estos cristales se encuentran formando aglomerados que ya se observaron en KNLN.

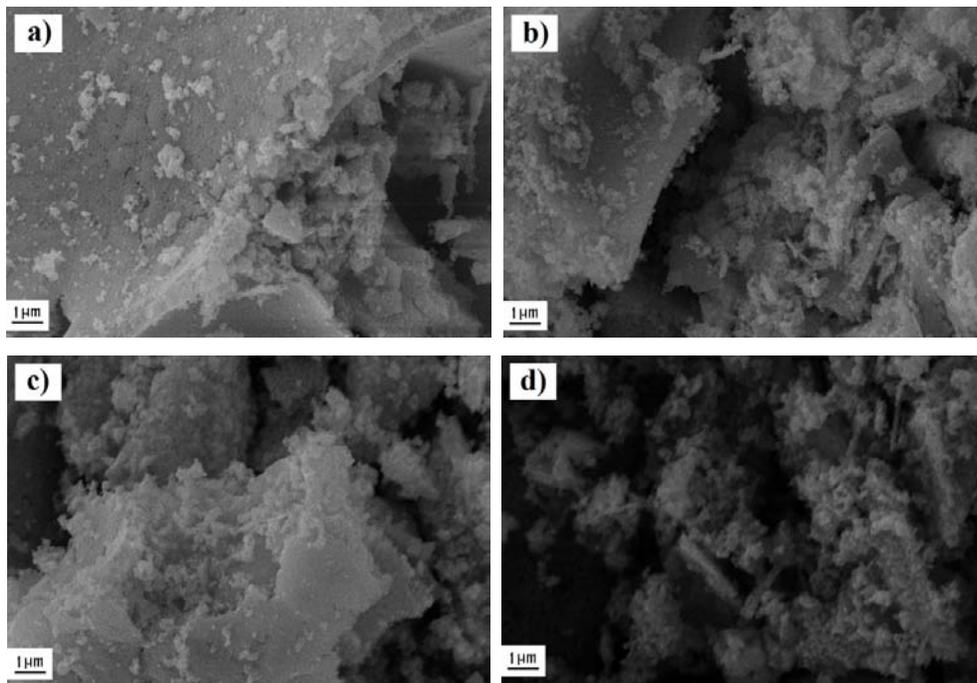


Figura 4.28. Imágenes de MEB de KNLNT calcinado por 1 hora:  
a)  $700^\circ\text{C}$ , b)  $750^\circ\text{C}$ , c)  $800^\circ\text{C}$  y d)  $900^\circ\text{C}$ .

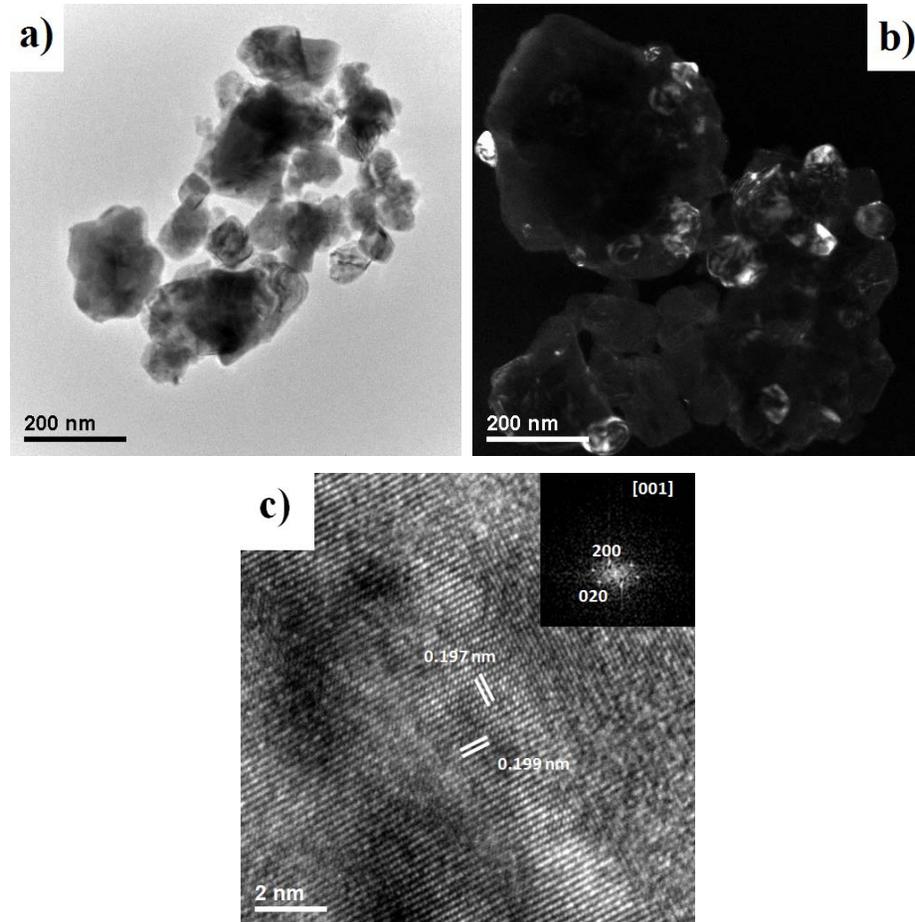


Figura 4.29. Imágenes de MET de KNLNT calcinado a 800°C por 1 hora: a) campo claro, b) campo oscuro, c) alta resolución.

La razón por la cual el tántalo tiene la capacidad de reducir el crecimiento aún no está claro, pero debido a que es mucho más pesado que el niobio al cual sustituye en el sitio *B* de la estructura  $ABO_3$ , puede esperarse que su coeficiente de difusión sea menor y ello inhibe el crecimiento exagerado de los cristales.

Para la obtención de cerámicas densas, se requiere que los polvos sean lo más pequeño posible, con una distribución de tamaños adecuada para un mejor empaquetamiento al momento del prensado [15]. En el procesamiento de polvos mediante estado sólido, el tratamiento térmico por varias horas, a una temperatura mayor de 800°C, promueve el crecimiento excesivo de los cristales, inclusive pueden alcanzar más de 1  $\mu\text{m}$  en tamaño promedio. Entonces es necesaria una etapa adicional de molienda antes de proceder al conformado de las muestras para su sinterización.

#### 4.8 Resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB) de muestras sinterizadas de la composición KNLNT

La adición simultánea de tántalo y litio en solución sólida dentro de la estructura KNN, tiene efectos importantes, principalmente en la transición  $T_{O-T}$ . En la composición KNLN se observó que tan solo el 5% de litio dentro de la estructura promovió que  $T_{O-T}$  se aproximara bastante a la temperatura ambiente. El tántalo también contribuye a una disminución de esta transición, los resultados mostrados en la figura 4.30 muestran que a temperatura ambiente esta composición presenta una fase tetragonal. Sin embargo la transición de fase se encuentra ligeramente por arriba de la temperatura ambiente, como se observara en los valores de la permitividad. El grado de tetragonalidad se puede medir comparando las intensidades de las reflexiones 002 y 200 que se presentan a un ángulo entre 45 y 46° en  $2\theta$ , esta relación es máxima para la muestra sinterizada a 1120°C. Es común que para una misma composición cuando se sinteriza a diferentes temperaturas se induzca una transición de fase (ya se señaló en el caso del KNLN).

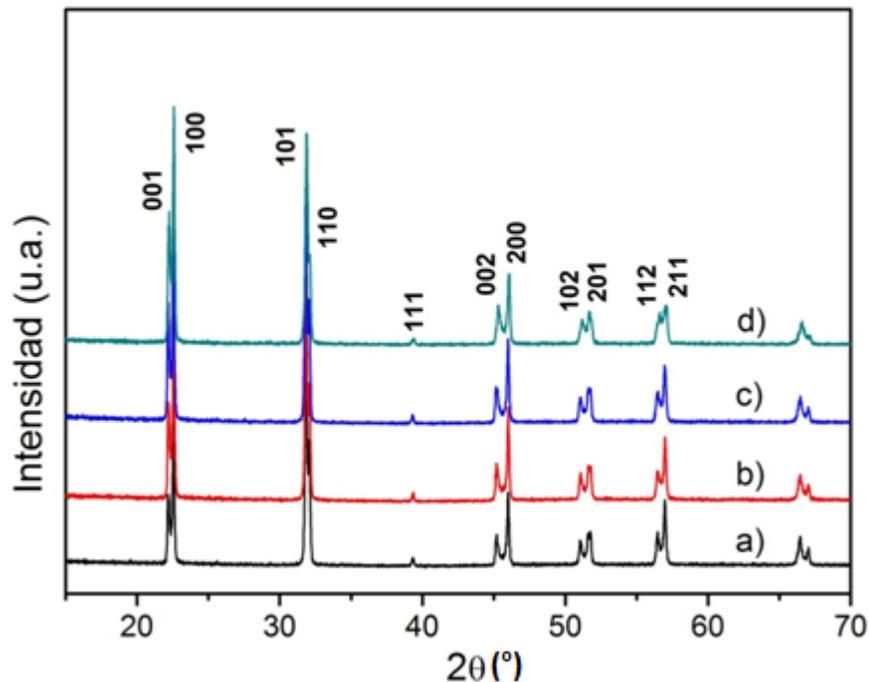


Figura 4.30. Resultados de difracción de rayos X para muestras de KNLNT sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 horas: a) 1100, b) 1120, c) 1130 y d) 1150°C.

Esto se hará evidente en secciones posteriores donde se observará el efecto del método de sinterización mediante arco eléctrico, que reduce de manera drástica la temperatura de sinterizado, de forma tal que se reduce la eliminación de elementos alcalinos. Este comportamiento evidencia la sensibilidad de estos materiales a variaciones muy pequeñas en la composición, resultando en propiedades piezoeléctricas diversas, como se reporta en diversas investigaciones [25-26,28-29,36]. La coexistencia de las fases, ortorrómbica y tetragonal a temperatura ambiente promueve un mejoramiento de propiedades piezoeléctricas sin embargo, éstas disminuyen a medida que ésta transición se aleja de la temperatura ambiente o cuando el material se expone a una variación de temperaturas.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras sinterizadas se muestran en la figura 4.31.

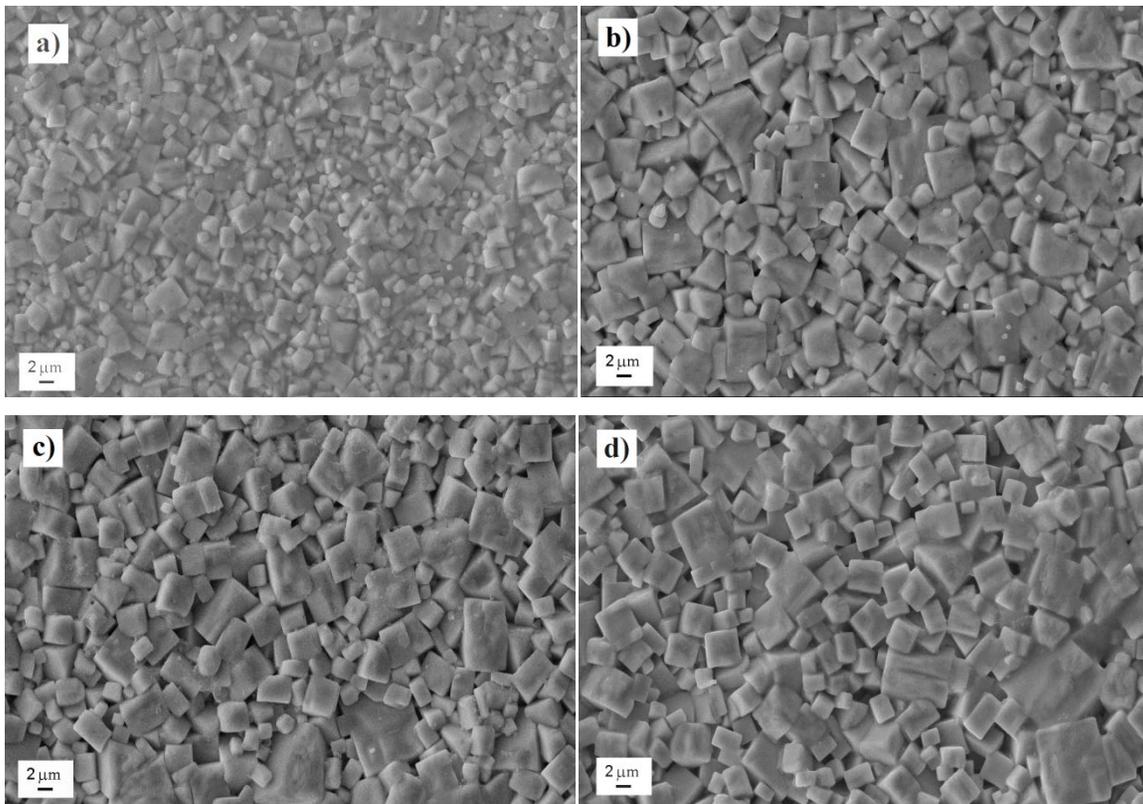


Figura 4.31. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de muestras de KNLNT sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 horas: a) 1100, b) 1120, c) 1130 y d) 1150°C.

En la muestra sinterizada a 1100°C se aprecia aún un comportamiento de crecimiento anormal de los cristales, y un tamaño menor de los mismos comparado con el de las muestras sinterizadas a mayor temperatura, para las cuales se aprecia una distribución más uniforme del tamaño de los cristales. Nuevamente, como en las dos composiciones anteriores, mientras mayor la temperatura de sinterización los granos crecen más. No obstante, los tamaños promedio han disminuido comparando con la composición KNLN, a pesar que para KNLNT se utilizó una temperatura mayor de sinterización.

En la figura 4.32 se presenta la gráfica del tamaño promedio de grano y de la densidad en función de la temperatura de sinterización. El incremento en el tamaño de los cristales es ligeramente distinto al de las otras dos composiciones estudiadas. Primero, el tamaño de grano es de 2.37  $\mu\text{m}$  para la muestra sinterizada a 1100°C y mientras que a 1120 y 1130°C es de 3.86 y 3.9  $\mu\text{m}$ , respectivamente, alcanzando 4.12  $\mu\text{m}$  a 1150°C. Es claro que entre 1120°C y 1150°C no hay un incremento considerable en el tamaño de los cristales. Lo anterior confirma el efecto que tiene el tántalo en el crecimiento de los cristales en esta composición.

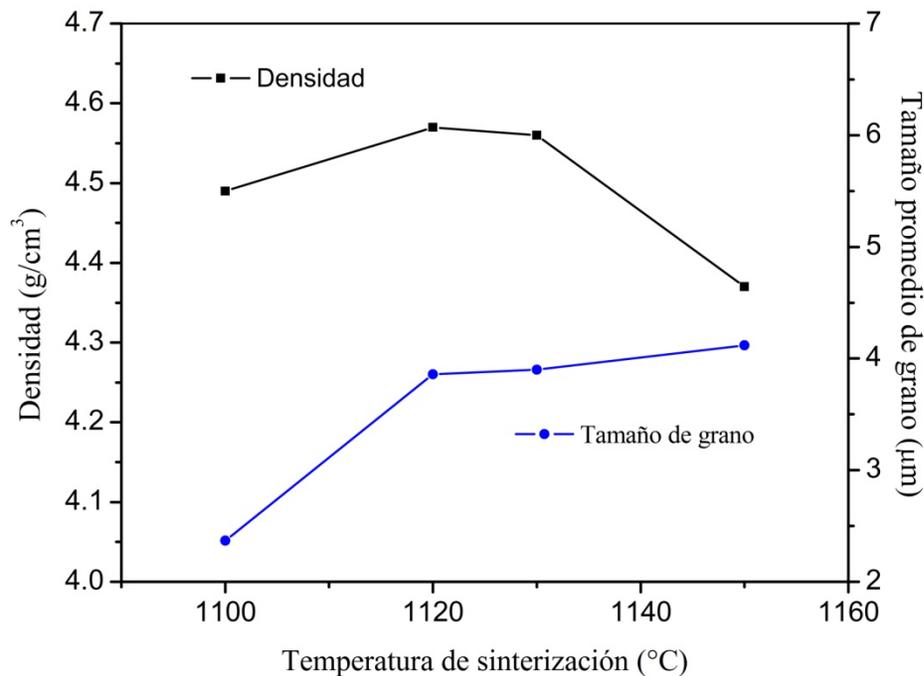


Figura 4.32. Densidad y tamaño de grano, en función de la temperatura de sinterización, para muestras de KNLNT.

---

Comparando estos resultados con los de las otras dos composiciones, en su temperatura máxima de sinterización el tamaño de grano fue  $\sim 7 \mu\text{m}$  en KNN y KNLN, no obstante el KNLN se sinterizó a  $1100^\circ\text{C}$  y el KNN a  $1120^\circ\text{C}$  y, finalmente el KNLNT a  $1150^\circ\text{C}$ . Esto representa  $50^\circ\text{C}$  de diferencia en su máxima temperatura de sinterización y sin embargo los cristales crecen un 75% más en KNLN que en KNLNT.

#### **4.9 Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de KNLNT**

En esta sección se presentará el efecto combinado del litio y tántalo sobre las propiedades de la composición KNLNT, su influencia es más notoria en los valores de  $k_p$ ,  $d_{31}$  y  $T_C$ , como se mostrará.

##### **4.9.1 Permitividad dieléctrica de muestras sinterizadas**

Las gráficas de permitividad de esta composición, para las diferentes temperaturas de sinterización y frecuencias, se muestran en la figura 4.33. Lo primero que se puede observar de estas gráficas es la considerable disminución de la temperatura de Curie, de alrededor de  $350^\circ\text{C}$  para las cuatro muestras, respecto de la composición KNLN, donde la  $T_C$  es de  $\sim 460^\circ\text{C}$ , por lo que se observa una disminución de  $110^\circ\text{C}$ . Este comportamiento lógicamente tiene relación con la cantidad de tántalo agregado en solución (15% respecto del niobio). Ya se mencionó que ambos, el niobio y tántalo tienen radio iónico igual cuando se encuentran en un ambiente con coordinación 6, en sitio octaédrico [37]. Ambos iones tienen la misma valencia, sólo que el niobio es ligeramente más electronegativo ( $\text{Nb} = 1.6$  y  $\text{Ta} = 1.5$ ), esta diferencia en electronegatividades directamente hace diferente las interacciones Nb-O y Ta-O, impactando de manera directa el intervalo de estabilidad de la fase tetragonal. Pero no solamente la  $T_C$  se ha visto modificada, la magnitud de la permitividad a temperatura ambiente es ligeramente mayor, lo que conlleva al mejoramiento de  $d_{31}$ . Las muestras sinterizadas a  $1100$  y  $1150^\circ\text{C}$  presentan anomalías en la permitividad para  $T > T_C$ , estas dos muestras presentan menor densidad como se observó en la sección previa.

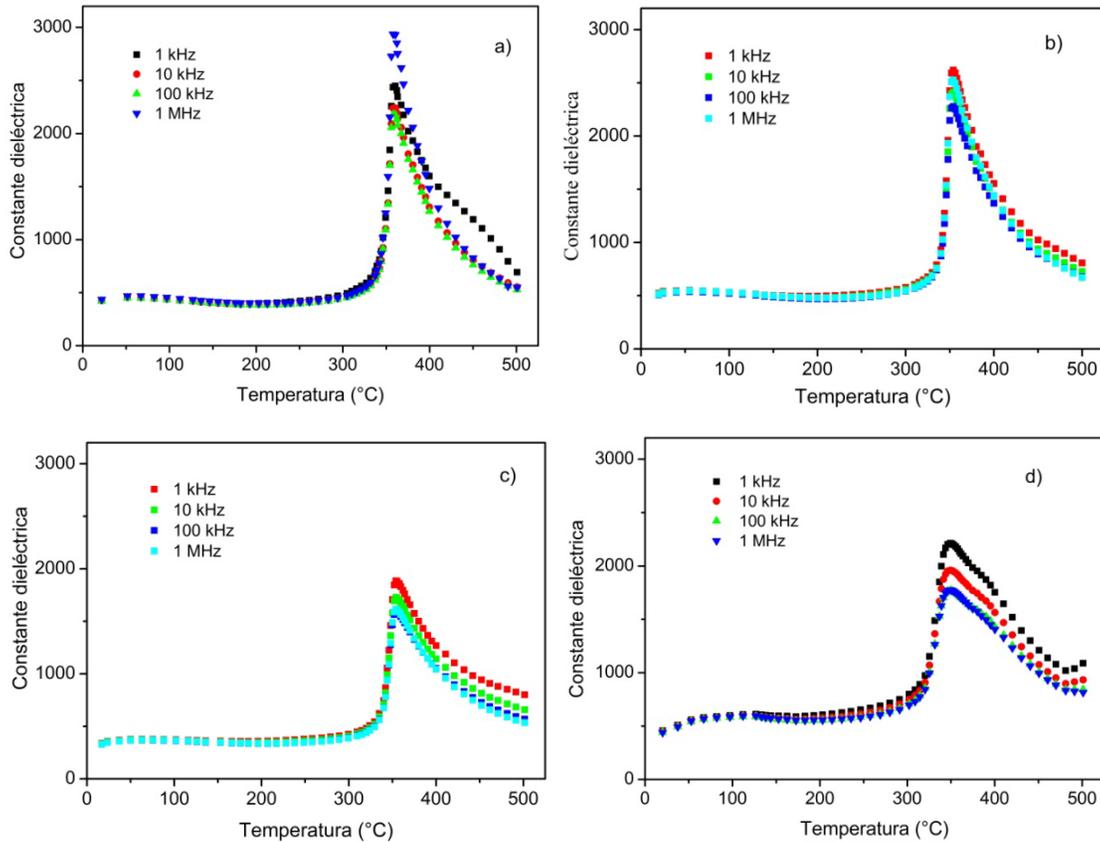


Figura 4.33. Permitividad (Constante) dieléctrica en función de la temperatura en muestras sinterizadas de KNLNT: a) 1100, b) 1120, c) 1130 y d) 1150°C.

Entonces, la mayor porosidad de estas, provoca esta dispersión, sumado a la gran cantidad de sitios vacantes de la muestra sinterizada a 1150°C, hacen que para esta, se presente una anomalía más evidente, sobre todo es dependiente de la frecuencia, como se ha mostrado en otros materiales [38]. La magnitud de  $\varepsilon_r$  en la transición  $T_C$  ha disminuido y el ancho de la transición se ha hecho más grande respecto de las composiciones KNN y KNLN. Sin embargo, la transición no es de tipo relaxor, ya que no hay una variación de  $T_C$  en función de la frecuencia, y la diferencia  $T_C - T_0$  se mantiene mayor que cero. En la figura 4.34 se presenta el comportamiento de  $1/\varepsilon$  versus temperatura donde se observa un comportamiento normal ferroeléctrico ( $T_C - T_0 > 0$ ). A pesar de las anomalías presentes en las muestras de 1100 y 1150°C, la diferencia  $T_C - T_0$  también es mayor que cero. Por otro lado, a simple vista en las curvas de permitividad solo se aprecia una transición de fase  $T_C$ , esto parece coincidir con los resultados de difracción de rayos X, donde se identificó la fase tetragonal en las muestras sinterizadas. No obstante, la transición  $T_{O-T}$  se encuentra próxima a temperatura ambiente.

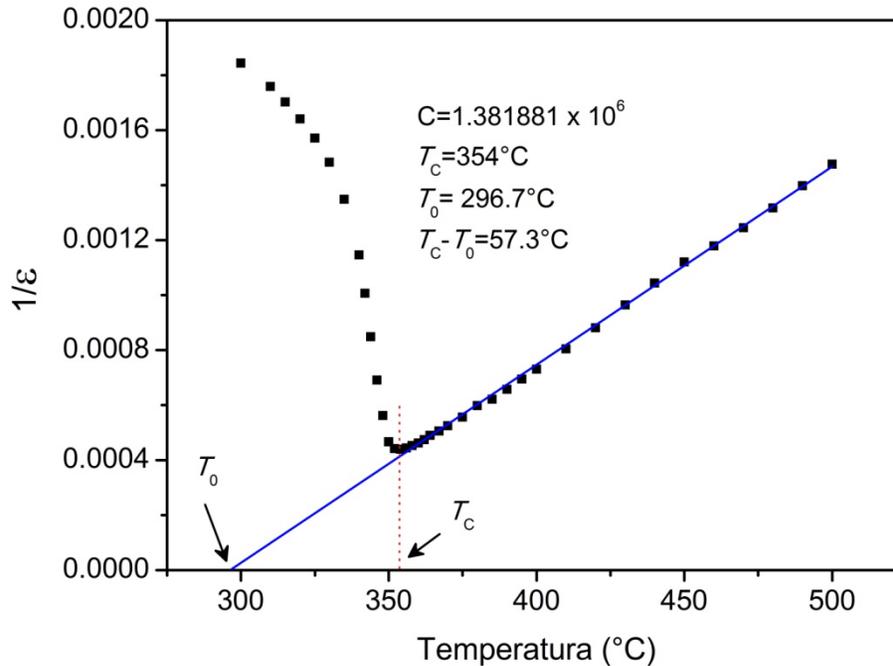


Figura 4.34. Inverso de la permitividad, en función de la temperatura, para la muestra KNLNT sinterizada a 1120°C, por 2 horas.

#### 4.9.2 Pérdidas dieléctricas en muestras sinterizadas de KNLNT

Las gráficas de pérdidas dieléctricas se presentan en la figura 4.35. En esta composición se aprecia que la  $\tan \delta$  ha disminuido respecto del KNN y KNLN, la  $\tan \delta$  en KNLNT es de alrededor del 1% en las muestras sinterizadas a 1120 y 1130°C. Además, su dispersión ha disminuido respecto de la frecuencia. Excepto para la muestra sinterizada a 1100°C donde a 1 kHz hay un incremento de la permitividad. Respecto de las transiciones de fase sólo es posible distinguir una transición próxima a los 350°C en las cuatro muestras, coincidiendo con los resultados de permitividad. A esta frecuencia (1 kHz), para las composiciones KNN y KNLN el incremento a medida que se eleva la temperatura es mayor. El efecto que se presenta es principalmente la activación de portadores de carga, principalmente conducción iónica por sitios vacantes y solamente cuando se tienen elementos donadores o aceptores se puede inducir la conducción electrónica [22]. En este caso, la composición KNLNT presenta pérdidas dieléctricas comparables a los materiales PZT suaves que se venden comercialmente donde son del 0.5 al 1%.

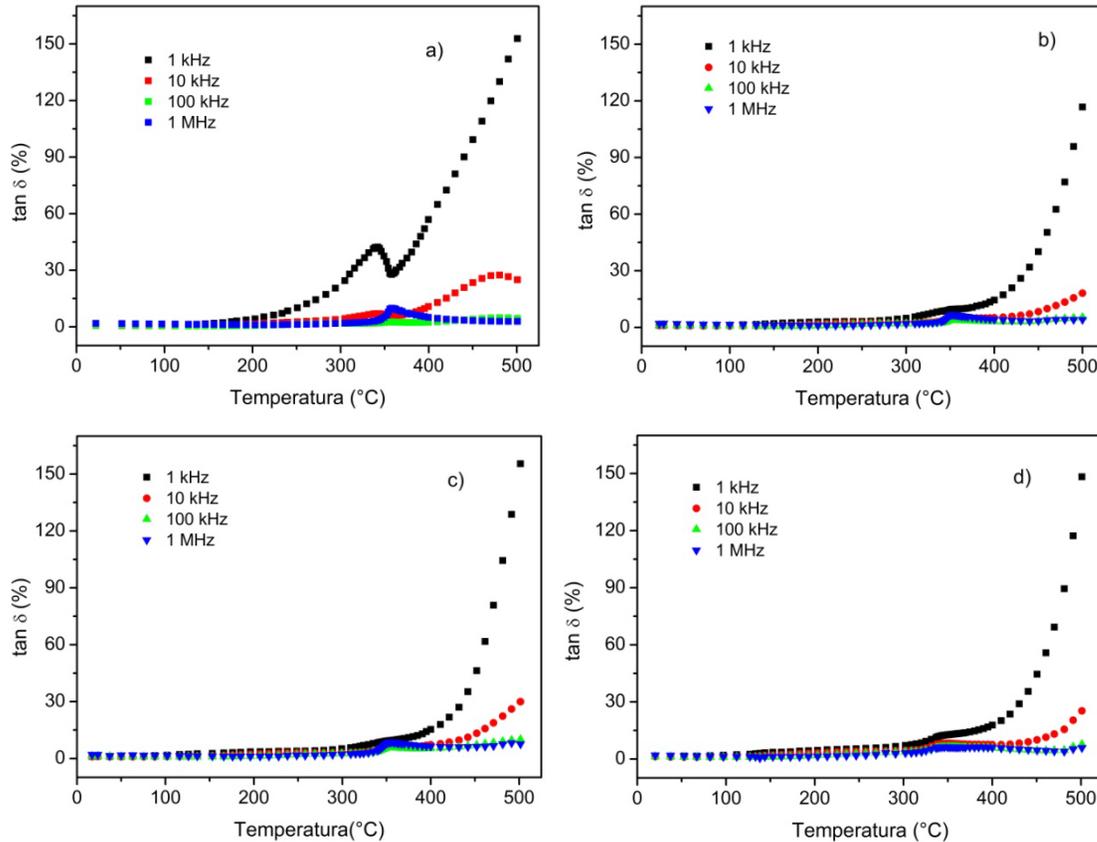


Figura 4.35. Tangente de pérdidas dieléctricas de las muestras KNLNT sinterizadas a: a) 1100, b) 1120, c) 1130 y c) 1150°C, por dos horas.

#### 4.9.3 Propiedades piezoeléctricas de KNLNT

El comportamiento del factor de acoplamiento electromecánico  $k_p$  y la constante piezoeléctrica  $d_{31}$  en las muestras KNLNT se muestran en la figura 4.36.  $k_p$  en titanato de bario tiene un valor de  $\sim 0.36$  y normalmente este material tiene aplicaciones de alta potencia [39], donde el material estará sujeto a esfuerzos que pueden despolarizar un material piezoeléctrico “suave”. Los materiales piezoeléctricos “duros” normalmente tienen tangentes de pérdidas por debajo del 1% en PZT [39]. Como se observó en la sección anterior, la composición KNLNT tiene 1% para las muestras sinterizadas a 1120 y 1130°C. Como se aprecia en la figura 4.36, para la muestra sinterizada a 1120°C, el  $k_p$  tiene un valor de 0.41, esto significa que se ha incrementado de 0.36 del KNN y 0.38 para el KNLN.

Mientras  $d_{31}$  ha pasado de 30 para KNN y 40 para KNLN a 55 pC/N para KNLNT sinterizado a 1120°C. Es claro que la adición de tántalo ha mejorado las propiedades

piezoeléctricas, esto debido al incremento de la permitividad, la presencia de la transición  $T_{O-T}$  próxima a la temperatura ambiente, y posiblemente a las interacciones del tántalo con el oxígeno.

El comportamiento con la temperatura de sinterización prácticamente es análogo con las composiciones KNN y KNLN, primero a la temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$  se presentan propiedades moderadas de  $k_p$  y  $d_{31}$ , alcanzando el máximo valor a  $1120^{\circ}\text{C}$ , y finalmente decayendo hasta su valor más bajo a  $1150^{\circ}\text{C}$ . Sin considerar el efecto de las transiciones de fase, el mejoramiento en las propiedades a  $1120^{\circ}\text{C}$  está relacionado con la mejor densificación a esta temperatura. Considerando la transición de fase  $T_{O-T}$ , en PZT y en composiciones de KNN con  $\text{LiSbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , es posible que coexistan las dos fases, de tal manera que al polarizar el material existen efectivamente más direcciones y, con ello, la posibilidad de que varias de estas direcciones coincidan con la dirección del campo aplicado y se obtengan mejores parámetros piezoeléctricos.

Esa es la explicación que hasta ahora se promueve en las diversas publicaciones al respecto. Sin embargo, en el PZT que ya tiene más de 50 años de su descubrimiento y estudio intensivo, aún en años recientes [40-41] se sigue buscando una explicación convincente para describir las excelentes propiedades que posee este material cuando su composición se encuentra próxima a la MPB.

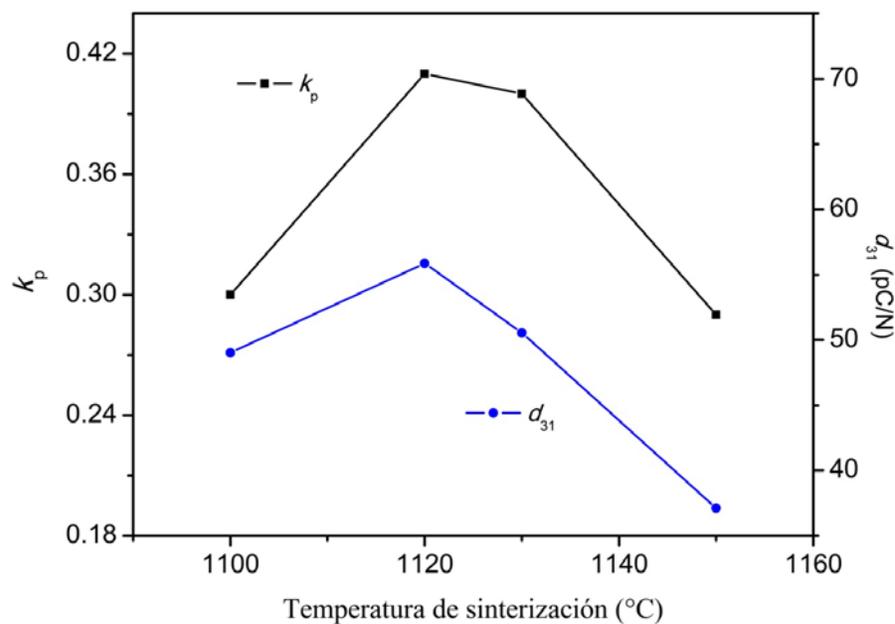


Figura 4.36. Factor de acoplamiento electromecánico y constante piezoeléctrica  $d_{31}$  en función de la temperatura de sinterización en KNLNT.

Además de las interacciones plomo-oxígeno y titanio-oxígeno en PZT se ha propuesto una fase monoclinica, donde la rotación de la polarización se facilita y con esto las propiedades se incrementan.

La figura 4.37 presenta el ajuste de los datos experimentales para obtener las propiedades de la muestra KNLNT sinterizada a 1120°C. La ecuación 3.1 mencionada en la parte experimental, muestra que el modelaje de los datos experimentales depende de la permitividad, de la magnitud de  $d_{31}$  y de la relación de Poisson. Es decir que tanto  $G$  como  $R$  se incrementan cuando las propiedades aumentan. Se observa un crecimiento en la señal y, obviamente, una mayor separación de las frecuencias de resonancia y antiresonancia, mientras que los máximos en  $G$  y  $R$  son más amplios cuando se incrementa  $d_{31}$ . Las propiedades de las cuatro muestras KNLNT, sinterizadas a diferentes temperaturas, se resumen en la tabla 4. En general, esta composición es la que ha mostrado mejor desempeño, la mayoría de los parámetros se han incrementado, a excepción de  $T_C$ , que ha disminuido, pero por el contrario, las pérdidas dieléctricas son las más bajas entre las tres composiciones. Por otro lado las *compliance* o deformaciones mecánicas son del mismo orden en las tres composiciones. La polarización remanente y el campo coercitivo también se mantienen sobre los mismos valores. La diferencia es más notoria en  $k_p$  y  $d_{31}$ , que se han incrementado.

Tabla 4. Propiedades piezoeléctricas de muestras KNLNT sinterizadas a diversas temperaturas.

Parámetro	Temperatura de sinterización (°C)			
	1100	1120	1130	1150
$k_p$	<b>0.30</b>	<b>0.41</b>	<b>0.40</b>	<b>0.29</b>
$k_p$ (Ec. 3.2)	<b>0.31</b>	<b>0.44</b>	<b>0.42</b>	<b>0.30</b>
$-d_{31}$ (pC/N)	49.0	55.8	50.5	37.1
$\tan \delta$ (%) (10kHz)	0.7	1.0	1.0	1.2
$T_C$ (°C)	358	354	354	355
$2P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	24.00	25.84	21.43	12.24
$2E_C$ (kV/cm)	20.92	25.70	26.77	19.82
$S_{11}^E$ ( $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ )	12.33 - 0.05i	11.80 - 0.13i	12.24 - 0.09i	13.12 - 0.04i
$S_{12}^E$ ( $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ )	-4.15 + 0.017i	-2.786 + 0.031i	-3.64 + 0.02i	-4.271 + 0.013i
$\rho$ ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	4.49	4.57	4.56	4.37

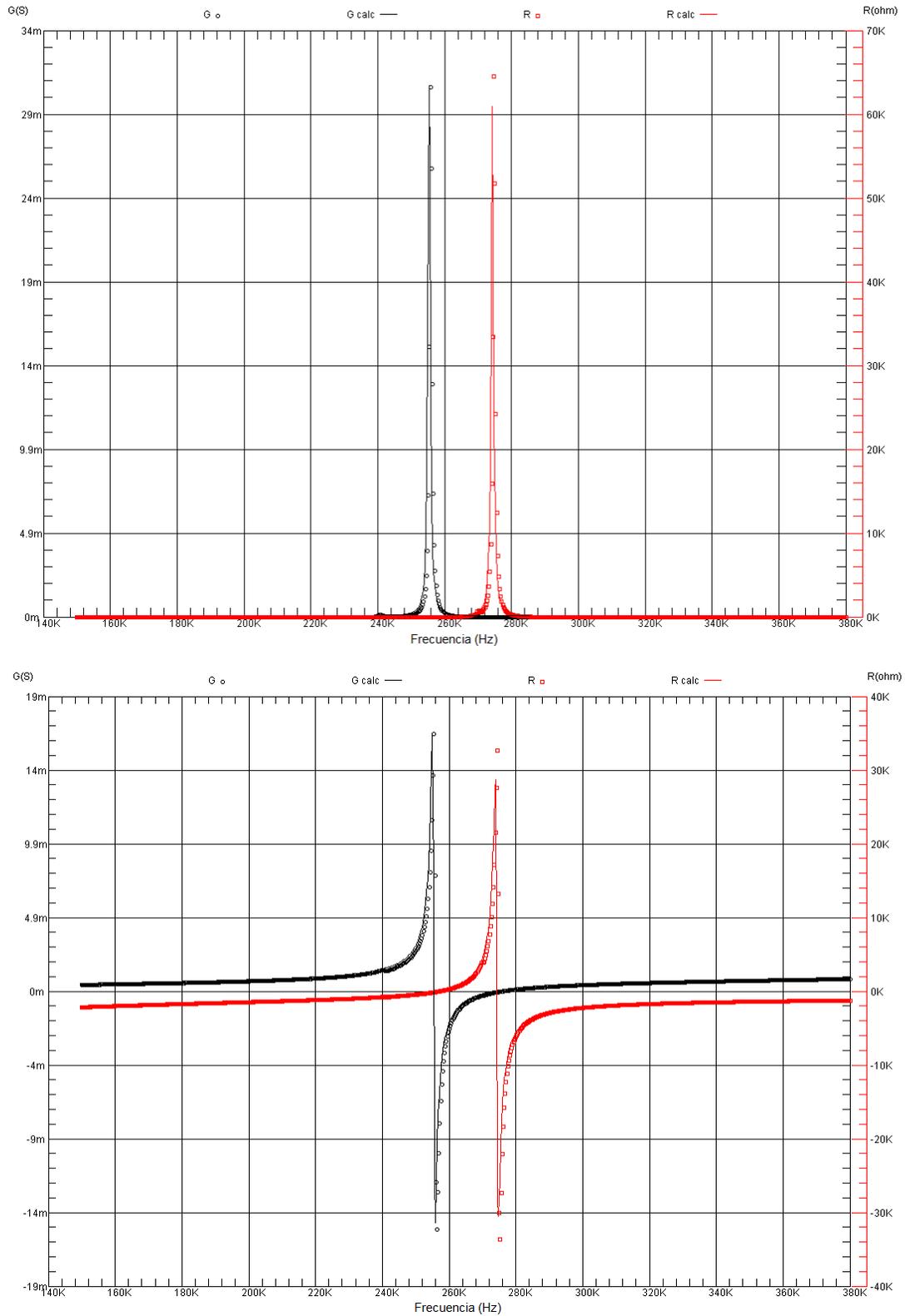


Figura 4.37. Parte real e imaginaria, de la admitancia (G) e impedancia (R) en la muestra KNLNT sinterizada a 1120°C por 2 h.

#### 4.9.4 Propiedades ferroeléctricas

Los ciclos de histéresis ferroeléctricos en la composición KNLNT presentan saturación como se muestra en la figura 4.38. La polarización remanente es máxima en la muestra sinterizada a 1120°C y mínima para la sinterizada a 1150°C. En relación al campo coercitivo ( $E_C$ ), éste es mayor en la muestra de 1130°C y el valor mínimo se tiene para 1150°C. El aumento de la densidad y la temperatura de sinterización moderada para la muestra de 1120°C hacen que tenga mejores propiedades ferroeléctricas. Estos resultados concuerdan con las propiedades piezoeléctricas de esta muestra, donde  $k_p$  y  $d_{31}$  fueron las más altas entre las sinterizadas convencionalmente. Una característica de los ciclos es que tienen cierta asimetría, esto es común en muestras cerámicas policristalinas, así como la desviación de la vertical para el valor de  $E_C$ . La asimetría ha sido asociada a la existencia de campos internos y la no verticalidad del ciclo en  $E_C$  a la polarización incompleta. Sólo para una muestra monocristalina con un solo dominio ferroeléctrico daría una señal perfecta y simétrica del ciclo siempre y cuando esté libre de cualquier defecto, ya sean sitios vacantes, campos internos, etc.

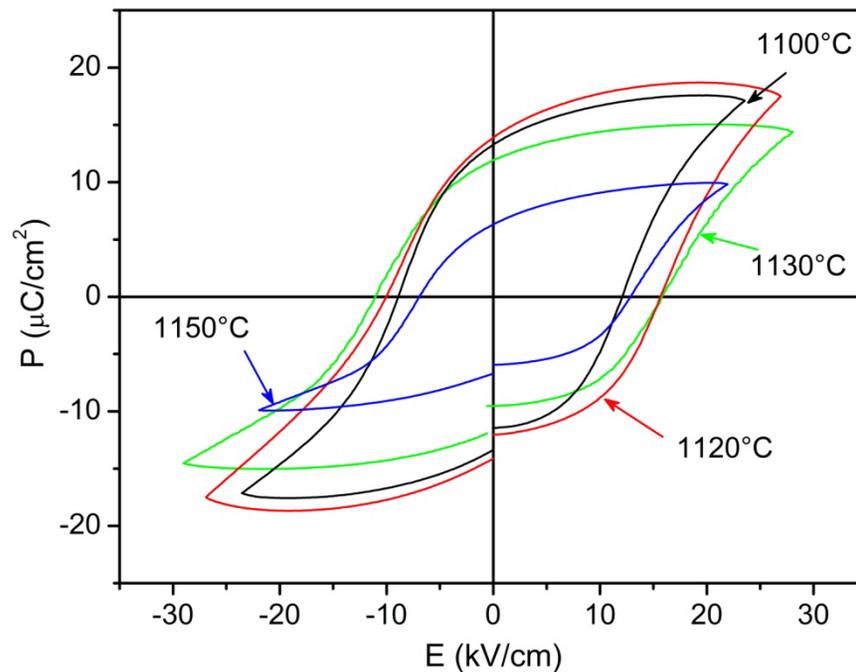


Figura 4.38. Ciclos de histéresis ferroeléctricos, para las muestras KNLNT sinterizadas a diferentes temperaturas.

---

#### **4.10 Sinterización de las composiciones KNN, KNLN y KNLNT mediante arco eléctrico y sus propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas**

Uno de los principales problemas encontrados en estos materiales es la etapa de sinterización, donde es común la obtención de muestras con baja densidad, alta pérdida de elementos alcalinos y la presencia de fases secundarias. En consecuencia, los materiales sinterizados tienen parámetros piezoeléctricos y ferroeléctricos muy bajos. En esta sección se presentarán los resultados obtenidos en las muestras sinterizadas mediante arco eléctrico (SPS), para ello se preparó una muestra de cada composición y sus propiedades fueron evaluadas, bajo las condiciones descritas en la sección experimental.

##### **4.10.1 Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido de muestras sinterizadas mediante SPS**

En la figura 4.39 se muestran los resultados de DRX para las tres composiciones. Como se observa las tres muestras presentan una fase perovskita pura, con celda ortorrómbica. Esto significa que el método de sinterización ha influido sobre la estructura de los materiales; primero, hay que considerar que la temperatura de sinterización se ha reducido en 170°C para el KNN y KNLN, y en 200°C para el KNLNT, esta gran diferencia en la sinterización redujo la volatilización de potasio/sodio/litio; segundo, este método de sinterización aplica presión y temperatura simultáneamente durante la sinterización, esto significa que los materiales pueden experimentar transición de fase debido a estos factores; la presión aplicada es de 63.66 MPa aproximadamente, y considerando la temperatura a la cual se encuentra el material, es suficiente para promover la transición de fase [42-44].

En la figura 4.40, se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido, evidentemente se aprecia que se ha mejorado la densidad de las tres composiciones. Los valores de las densidades de las muestras KNN, KNLN y KNLNT fueron de 4.43, 4.44 y 4.77 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Para el KNN esto significa una densidad relativa del 98.2%, mientras que en el sinterizado normal fue del 96%. En el KNLN sinterizado convencionalmente se obtuvo una densidad máxima de 4.26 g/cm<sup>3</sup>, y en KNLNT de 4.58. Esto demuestra que además de reducir la temperatura de sinterización, se obtienen muestras con densidades muy próximas a la teórica.

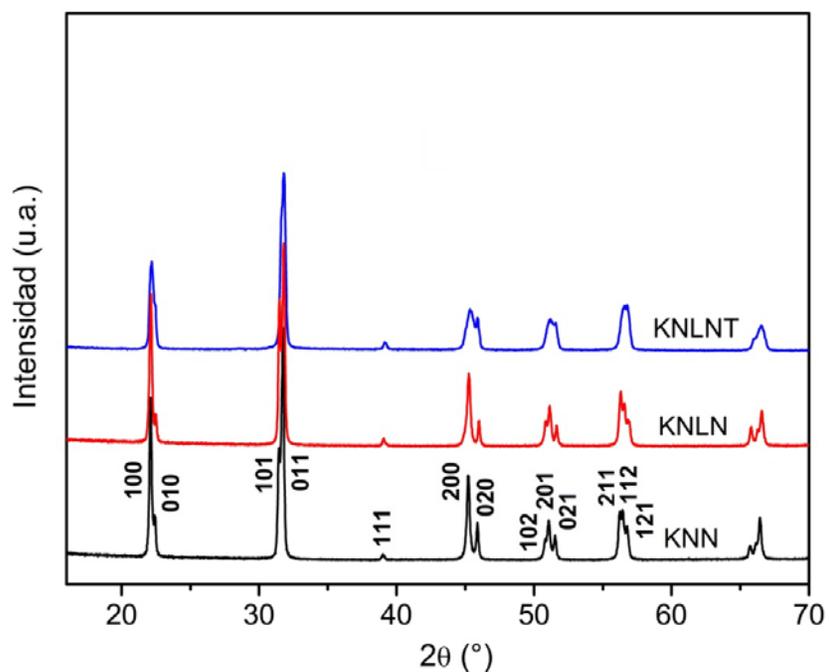


Figura 4.39. Difractogramas de rayos X de muestras sinterizadas mediante SPS.

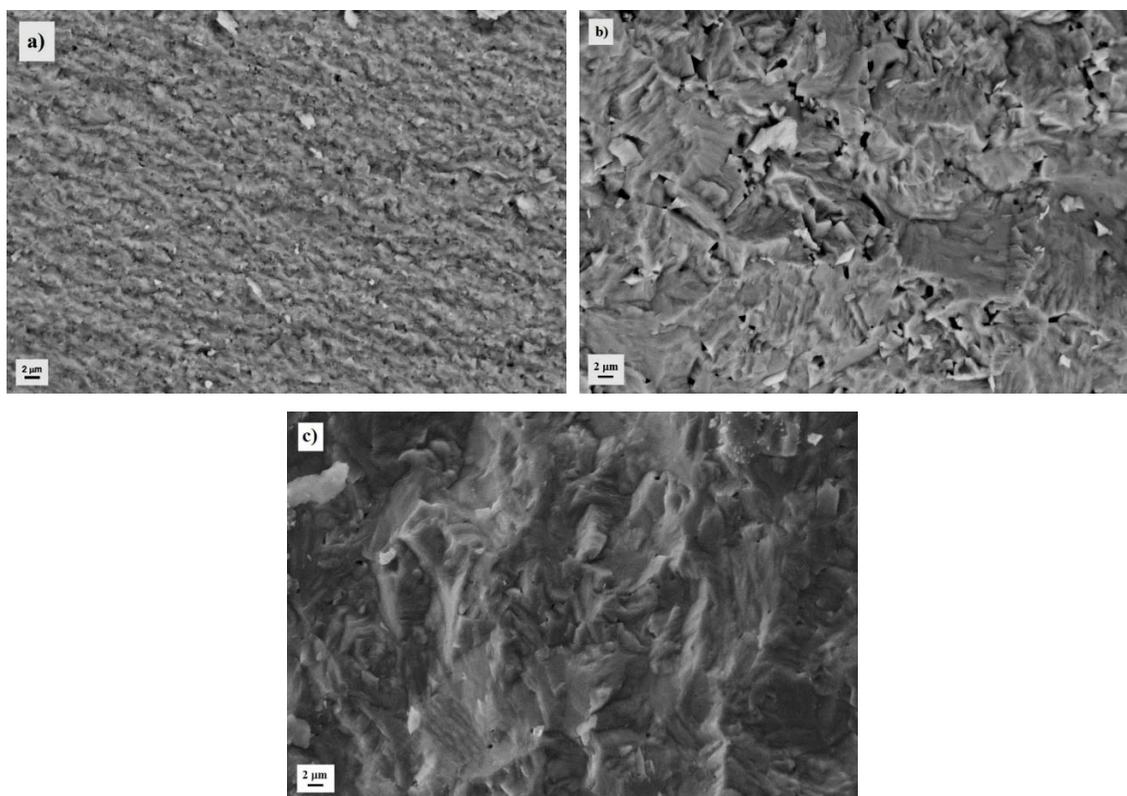


Figura 4.40. Imágenes de MEB de muestras sinterizadas mediante SPS, a) KNN 890°C, b) KNLN 870°C y c) KNLNT 900°C.

---

Otro efecto importante de este tipo de sinterizado es la reducción del tamaño de grano, en la composición KNN los cristales miden alrededor de 1  $\mu\text{m}$ , mientras en el KNLN es de 2  $\mu\text{m}$  al igual que en el KNLNT. Una ventaja adicional de obtener tamaño de grano pequeño, es el incremento de sus propiedades mecánicas que, en ciertas aplicaciones de potencia, son importantes para evitar la fractura del dispositivo.

#### **4.10.2 Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de muestras sinterizadas mediante SPS**

En la figura 4.41 se muestran las gráficas de permitividad o constante dieléctrica y la tangente de pérdidas. Una característica que se observa es el incremento en la permitividad a temperatura ambiente en relación con las muestras sinterizadas convencionalmente. Los valores de  $\epsilon_r$  para KNN, KNLN y KNLNT son 635, 445 y 808, respectivamente. Algunos factores que pueden contribuir a este incremento son: la reducción de la porosidad y la disminución del tamaño de grano. En titanato de bario se ha encontrado que la permitividad se incrementa con la disminución del tamaño de grano hasta 1  $\mu\text{m}$ , mientras que para tamaño más pequeño vuelve a disminuir [45].

La disminución del tamaño de grano trae como consecuencia una reducción en el tamaño de los dominios, esta reducción representa una mayor densidad de paredes de dominio, donde estas paredes de dominio tienen una simetría local pseudo-cúbica que contribuye al incremento de la permitividad. Por otro lado, de las curvas de permitividad se aprecia que la temperatura de Curie es de 400, 435 y 344°C para KNN, KNLN y KNLNT, respectivamente. Mientras que para las mismas composiciones pero sinterizadas convencionalmente, estos valores son de 420, 460 y 354 aproximadamente, esto significa que se han reducido en los tres casos. Definitivamente la reducción de la estabilidad de la fase tetragonal se reduce con la reducción en la eliminación de elementos alcalinos. Los valores de la tangente de pérdidas dieléctricas, son de 4.1, 1.59 y 2.4 % (a 10 kHz) respectivamente. Mientras que las propiedades piezoeléctricas,  $k_p$  y  $d_{31}$  se han incrementado respecto de las muestras sinterizadas convencionalmente. En la composición KNN sinterizada convencionalmente se obtuvo un valor de 0.36, mientras que en la muestra SPS fue de 0.39.

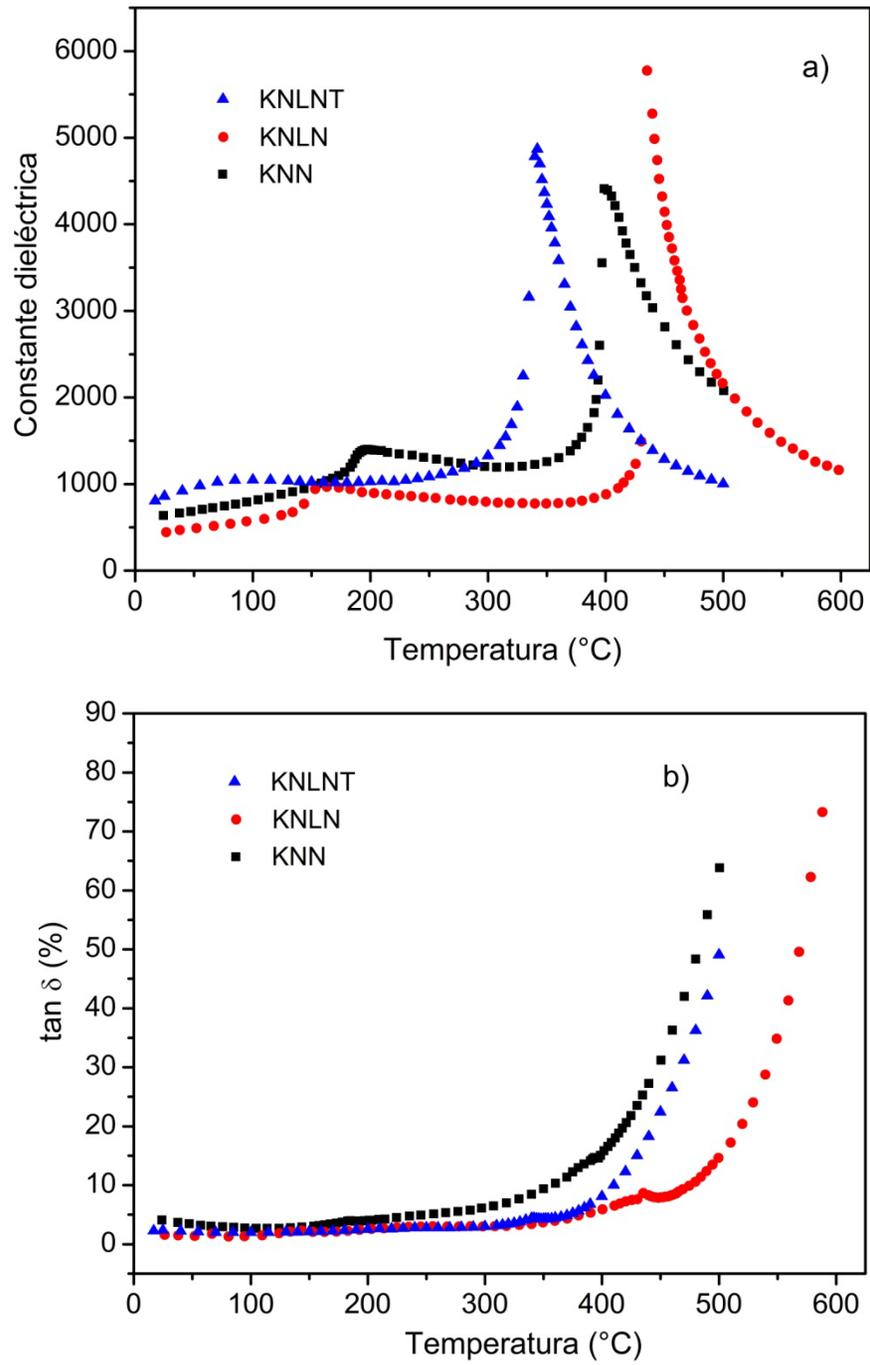


Figura 4.41. (a) Permitividad dieléctrica y (b) tangente de pérdidas, en función de la temperatura, de muestras sinterizadas mediante SPS, a 10 kHz.

---

Para la composición KNLN este parámetro cambió de 0.38 a 0.45 y finalmente, en la composición KNLNT de 0.41 se incrementó a 0.50. Este comportamiento es congruente con el incremento que se observó en la densificación usando el método de sinterizado mediante arco eléctrico.

Si observamos el comportamiento de  $d_{31}$ , este sigue una tendencia similar al factor de acoplamiento electromecánico, en las tres composiciones hay un incremento, pero esta mejora se hace evidente en las composiciones KNN y KNLNT. En KNN este parámetro cambio de 30 pC/N a 47.5 pC/N, mientras que en KNLNT de 55 pC/N se incrementó a 66 pC/N. En cambio, en la composición KNLN prácticamente se mantuvo constante, 40 pC/N y 41.5 pC/N en las muestras sinterizadas convencionalmente y mediante SPS, respectivamente. Este comportamiento se entiende si observamos que en la curva de permitividad, la transición  $T_{O-T}$  de la muestra sinterizada por SPS se ha recorrido bastante ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) de la temperatura ambiente (TA), mientras que en la sinterizada convencionalmente, esta transición está muy próxima a TA. Como ya se ha establecido en estos materiales es importante que esta transición de fase se encuentre cerca a TA para que se mejoren las propiedades piezoeléctricas como resultado de la coexistencia de fases y, en este caso, se ha recorrido a alta temperatura. Estos resultados permiten evidenciar que se pueden mejorar las propiedades piezoeléctricas, ya sea incrementando el grado de densificación o modificando las transiciones de fase. Entonces si se combinan ambos se puede potencializar el desempeño de los cerámicos piezoeléctricos.

El ciclo de histéresis ferroeléctrico para la muestra KNLNT SPS se presenta en la figura 4.42. Se observa un ciclo saturado, sin embargo hay un considerable desfase respecto del origen, este comportamiento es similar al de un material expuesto a un tratamiento de fatiga, donde normalmente se observa este comportamiento debido al bloqueo de la polarización en ciertas regiones del material [46]. Este bloque está ligado a la presencia de campos internos generados en los límites de grano. En un estudio previo sobre KNLNT sinterizado por SPS [47] se muestra una ligera orientación de los granos, no obstante esto no produce un comportamiento de este tipo, sólo un incremento de la polarización cuando se mide en modo transversal respecto del modo paralelo. Es común encontrar este comportamiento en cerámicos ferroeléctricos, pero sobre todo en películas delgadas [48], donde se atribuye este desfase a la existencia de una capa no ferroeléctrica en la interface electrodo-película.

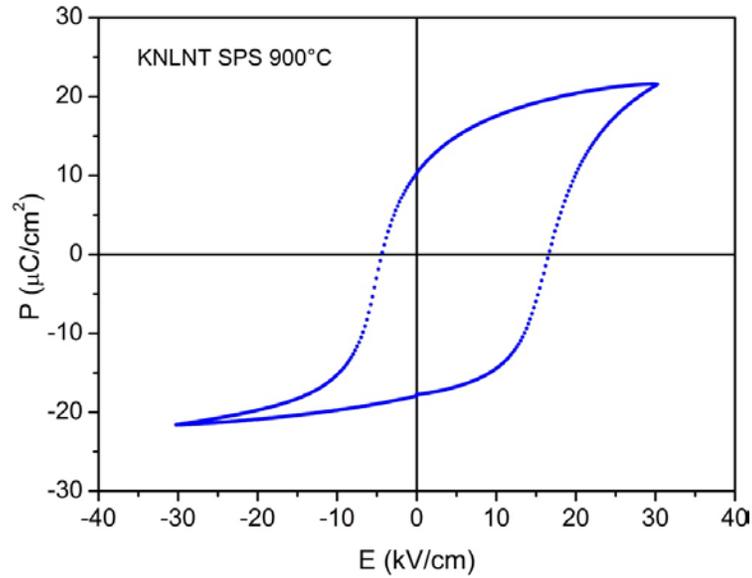


Figura. 4.42. Ciclo de histéresis ferroeléctrico de la muestra KNLNT sinterizada mediante SPS a 900°C.

En la figura 4.43 se presentan los ciclos correspondientes a KNN y KNLN. Como se observa hay una diferencia con el ciclo de la muestra KNLNT, la polarización remanente de estas dos muestras es aparentemente mucho menor, alrededor de  $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en ambos casos y un campo coercitivo de  $\sim 7$  y  $9 \text{ kV}/\text{cm}$  en KNN y KNLN, respectivamente. Este comportamiento se observó en dos muestras de KNLN sinterizado convencionalmente, y se atribuyó a diversos factores como, sitios vacantes, interacción electrodo muestra, campos internos, etc.

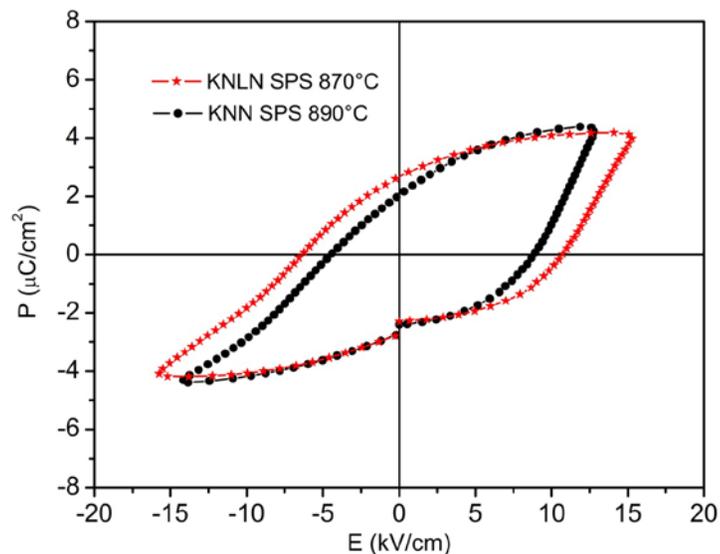


Figura 4.43. Ciclos de histéresis de las muestras KNN y KNLN sinterizadas mediante SPS a 890 y 870°C, respectivamente.

#### 4.11 Comparación de las propiedades de KNN, KNLN y KNLNT

Comenzaremos esta sección con la presentación de varios resultados que se han obtenido en diversos estudios sobre KNN [24-27,49-51]. En la mayor parte de ellos, los compuestos se han sintetizado usando el método “cerámico” y posterior sinterización convencional, y sólo algunos reportes de *hot-pressing* y *spark plasma sintering* se incluyen. Es evidente la diferencia en los resultados entre los distintos autores, a pesar de usar la misma metodología y los mismos reactivos de partida, así como similares condiciones de procesamiento. Así se resalta la sensibilidad que tiene este sistema respecto de las condiciones de síntesis y sinterización. En general  $T_C$  se mantiene próxima a los 400°C, mientras  $k_p$  se encuentra entre 0.32 y 0.4 cuando se usa sinterizado convencional. Las propiedades más altas en esta composición son aquellas para las cuales se usa prensado en caliente, tabla 5. Los valores que se han reportado establecen que no es posible incrementar de manera considerable las propiedades sin usar agentes dopantes en los sitios *A* y *B* de la estructura, entonces sólo experimentando nuevos métodos de síntesis y técnicas de sinterización se puede mejorar el desempeño de estos materiales, pero no de manera sobresaliente. Los datos que se han obtenido en este trabajo, muestran que se encuentran dentro de los valores reportados, e incluso son superiores a la mayoría de ellos, sobre todo, hay que considerar que estos autores no han utilizado el método iterativo, y como ya se mencionó anteriormente, este método de cálculo se aproxima de manera más adecuada a los valores reales de las propiedades.

Tabla 5. Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en KNN reportadas por varios autores.

$k_p$	$d_{33}$ (pC/N)	$-d_{31}$ (pC/N)	$\epsilon_r$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\tan \delta$ (%)	$T_C$ (°C)	Ref.
0.39	70 – 90	45	400 <sup>(1 kHz)</sup>	4.28	2.5 <sup>(1 kHz)</sup>	390	[20]
0.36	80	32	290 <sup>(100 kHz)</sup>	4.24	2 <sup>(100 kHz)</sup>	---	[24]
0.32	107	---	264 <sup>(1 kHz)</sup>	4.09	---	---	[25]
0.34	---	46.2	453 <sup>(1 kHz)</sup>	---	35 <sup>(1 kHz)</sup>	402	[26]
---	---	---	----	---	1.3 <sup>(10 kHz)</sup>	395	[27]
0.40	120	---	500 <sup>(1 kHz)</sup>	4.4	---	400	[49]
0.45	160	49	420 <sup>(100 kHz)</sup>	---	1.4 <sup>(100 kHz)</sup>	---	[50]*
0.38	148	---	584 <sup>(10 kHz)</sup>	4.47	3 <sup>(10 kHz)</sup>	395	[51]♦
0.36	---	30	309 <sup>(100 kHz)</sup>	4.33	1.6 <sup>(100 kHz)</sup>	419	TW

\* Estos datos corresponden a sinterizado usando prensado en caliente.

♦ Sinterizado mediante el método de SPS.

Tabla 6. Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas reportadas por varios autores en composiciones con litio.

Composición	$k_p$	$d_{33}$ (pC/N)	$\epsilon_r$	$\tan \delta$ (%)	$T_C$ (°C)	Ref.
0.95(Na <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> -0.05LiNbO <sub>3</sub>	0.34	124	496	---	---	[23]
0.94(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> -0.06LiNbO <sub>3</sub>	0.41	215	530	3.4	450	[28]
0.058LiNbO <sub>3</sub> -0.942[(Na <sub>0.535</sub> K <sub>0.480</sub> )NbO <sub>3</sub> ]	0.41	314	650 (10kHz)	---	490	[29]
0.92(Na <sub>0.535</sub> K <sub>0.48</sub> )NbO <sub>3</sub> -0.08LiNbO <sub>3</sub>	0.48	280	760 (10kHz)	---	475	[52]
0.94(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub> )-0.06(LiNbO <sub>3</sub> )	---	---	936 (1MHz)	1.6 (1MHz)	---	[53]
(K <sub>0.48</sub> Na <sub>0.52</sub> ) <sub>0.95</sub> Li <sub>0.05</sub> NbO <sub>3</sub>	0.38	---	421 (100 kHz)	3.1 (100 kHz)	456	TW

En la tabla 6, se presentan los valores reportados en KNN con litio, de esta tabla lo más importante de resaltar es la gran diferencia en el valor de  $d_{33}$ , cuando hay un pequeño cambio en el contenido de litio. Este contenido, en las composiciones citadas, incluyendo la procesada en este trabajo (TW) varía entre 5 y 8%. El comportamiento de las otras propiedades varía de igual manera, excepto  $k_p$ . A diferencia de la composición KNN aquí se incrementa  $k_p$ ,  $d_{33}$  y  $T_C$ . En la tabla 7 se presentan los parámetros piezoeléctricos reportados por varios autores para la composición KNLNT. Hay que recalcar que la mayoría de estos datos corresponden a composiciones ligeramente diferentes a la sintetizada en este trabajo, sin embargo se incluyen composiciones similares, y otras con algunos dopantes como titanato de bario, plata y antimonio. Como puede observarse, nuevamente la diversidad en los valores de las propiedades es bastante amplia. Comparando nuestros resultados, éstos están dentro del intervalo de los valores reportados. En particular, los de la tangente de pérdidas, que son menores a los reportados hasta ahora para composiciones similares, manteniendo el valor de la  $T_C$ , y con un factor de acoplamiento electromecánico alto. Unos de los criterios para la aplicación de un dispositivo piezoeléctrico es su  $T_C$  normalmente la temperatura de uso debe estar 100°C por debajo de  $T_C$ . Esto permite que los parámetros piezoeléctricos no tengan una variación grande dentro del intervalo de temperatura de trabajo. De acuerdo con los resultados obtenidos, el material K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> presentó un mejoramiento en las propiedades cuando se agregan pequeñas cantidades de litio y tántalo. Los parámetros piezoeléctricos más altos se obtuvieron para la composición (K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>)<sub>0.96</sub>Li<sub>0.04</sub>Nb<sub>0.85</sub>Ta<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub>. Este mejoramiento se atribuye al efecto que tiene el litio y tántalo sobre la transición de fase  $T_{O-T}$ , donde ésta se ha recorrido próxima a temperatura ambiente, la permitividad es mayor y con ellos las propiedades piezoeléctricas.

Tabla 7. Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas reportadas en algunas composiciones de KNN con tántalo, titanio, antimonio, litio, calcio y bario.

Composición	$k_p$	$d_{33}$ (pC/N)	$\epsilon_r$	$\tan \delta$ (%)	$T_C$ (°C)	Ref.
$0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$	0.41	241	1316 <sup>(10)</sup> kHz)	9.0 <sup>(10)</sup> kHz)	306	[54]
$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{La}_{0.01}\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$	0.37	119	815 <sup>(10)</sup> kHz)	4.5 <sup>(10)</sup> kHz)	340	[55]
$(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$	0.48	299	1865 <sup>(1)</sup> kHz)	2.1 <sup>(1)</sup> kHz)	265	[56]
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.096}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.775}\text{Ta}_{0.225}\text{O}_3$	0.48	208	1146	< 3	320	[57]
$(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.4375})(\text{Nb}_{0.9175}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3\text{-}0.0425\text{LiTaO}_3$	0.48	310	1644 <sup>(10)</sup> kHz)	---	337	[58]
$(\text{K}_{0.38}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_{2.97}$	0.37	195	1060 <sup>(1)</sup> MHz)	2.8 <sup>(1)</sup> MHz)	276	[59]
$(\text{Li}_{0.04}\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})\text{O}_3$	0.38	200	---	---	---	[60]
$0.97\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{NbO}_3\text{-}0.03\text{BaTiO}_3$	0.32	128	800 <sup>(1)</sup> kHz)	---	370	[61]
$0.995(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}(\text{LiSb})_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3\text{-}0.005\text{BaTiO}_3$	0.42	209	1100 <sup>(10)</sup> kHz)	2.6 <sup>(10)</sup> kHz)	344	[62]
$0.92(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.08\text{AgTaO}_3$	0.41	183	683 <sup>(10)</sup> kHz)	3.3 <sup>(10)</sup> kHz)	356	[63]
$(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_3$	0.41	---	465 <sup>(10)</sup> kHz)	1.0 <sup>(10)</sup> kHz)	354	TW

#### 4.12 Posibles aplicaciones de los materiales estudiados

Los valores de las propiedades piezoeléctricas obtenidas en las composiciones estudiadas son similares a las de materiales como BaTiO<sub>3</sub> o PZT duros, éstos materiales tienen aplicaciones de potencia y en sensores. En la tabla 8, se comparan los valores de las propiedades piezoeléctricas de algunos materiales comerciales basados en BaTiO<sub>3</sub> o PZT. La aplicación específica demanda que una o varias de sus propiedades sean máximas, mientras que las restantes se minimicen o sean bajas. Por ejemplo para aplicaciones de potencia, es importante que los materiales tengan buenas propiedades mecánicas, campos coercitivos moderados y pérdidas dieléctricas bajas. Para este tipo de aplicaciones los PZT suaves no son adecuados ya que tienen bajas propiedades mecánicas, bajo Q<sub>m</sub> aunque su  $d_{33}$  y  $d_{31}$  son altos, estos no sirven ya que se fracturarían o se despolarizarían con facilidad. En cambio estos mismos PZT

suaves son ideales para la construcción de actuadores donde es deseable una alta deformación del material, es decir que  $d_{33}$  debe ser alta.

Tabla 8. Propiedades piezoeléctricas de algunos materiales comerciales y los obtenidos en la composición KNLNT mediante sinterizado normal y por SPS.

Parámetro	Material					
	P3*	P-6C*	P-6E*	PZ46†	KNLNT	KNLNT SPS
$k_p$	0.22	0.39	0.46	0.03	0.41	0.5
$-d_{31}$ (pC/N)	44	3	94	2	55	66
$d_{33}$ (pC/N)	133	135	235	18	186	178
$\tan \delta$ (%)	0.5	1	1.4	0.4	1	2.4
$T_c$ (°C)	120	320	270	650	354	344
$S_{11}^E$ ( $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	8.7	9.4	11.1	11	11.8	12.2
$S_{12}^E$ ( $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	-2.6	-3	-3.6	---	-2.786	-5.15
$-g_{31}$ ( $10^{-3}$ Vm/N)	5	8	8	2	13.5	13.4
$g_{33}$ ( $10^{-3}$ Vm/N)	14	19	19	17	45.2	36.06
$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	5.6	7.7	7.6	6.5	4.5	4.7
Aplicación	Sonares	Sensores de Movim.	Sensores	Sensores de alta temperatura		

\*P3- BaTiO<sub>3</sub> con aditivos; P-6C y P-6E cerámicos de PZT. Estos valores fueron tomados de productos comerciales de la empresa *muRata*®. †PZ46 es una composición a base de titanato de bismuto, datos obtenidos del producto comercial de la empresa FERROPERM PIEZOCERAMICS A/S®.

En sensores y generadores los parámetros de importancia son  $g_{33}$  y  $g_{31}$ , estos parámetros indican el voltaje generado por unidad de fuerza aplicada (efecto directo), un sensor detecta diferencias de presión (fuerza) y las convierte en una diferencia de potencial, entre mayor sea este voltaje el sensor tendrá un mejor desempeño.

En la misma tabla 8, se aprecia que la tangente de pérdidas dieléctricas y los valores de  $k_p$  de la composición KNLNT sinterizada convencionalmente y mediante SPS, presentan propiedades similares a las de composiciones de PZT duros e, incluso, los valores de  $g_{33}$ ,  $g_{31}$ ,  $S_{11}^E$  y  $S_{12}^E$ , son superiores en los materiales estudiados en este trabajo. En base a estos resultados puede concluirse que los materiales preparados en este estudio tienen potenciales aplicaciones en sensores, aplicaciones de potencia y en la fabricación de transformadores.

---

**Bibliografía**

- [1] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, R. Maeda. Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1693–1697.
- [2] C.W. Ahn, M. Karmarkar, D. Viehland, D.H. Kang, K.S. Bae, and S. Priya. Low Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of CuO-Doped  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  Ceramics. *Ferroelectric Lett.* 35 (2008) 66–72.
- [3] S. Zhang, J.B. Lim, H.J. Lee and T.R. Shrout. Characterization of Hard Piezoelectric Lead-Free Ceramics. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control.* 56 (2009) 1523–1527.
- [4] D.W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A.M. Glazer. A comprehensive study of the phase diagram of  $K_xNa_{1-x}NbO_3$ . *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 091903.
- [5] K. Wang, J.F. Li. Analysis of crystallographic evolution in  $(Na,K)NbO_3$ -based lead-free piezoceramics by x-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 262902.
- [6] J. Tellier, B. Malic, B. Dkhil, D. Jenko, J. Cilensek, M. Kosec. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites. *Solid State Sci.* 11 (2009) 320–324.
- [7] X. Sun, J. Deng, J. Chen. C. Sun, X. Xing. Effects of Li Substitution on the Structure and Ferroelectricity of  $(Na,K)NbO_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 3033–3036.
- [8] Y. Shiratori, A. Magrez, C. Pithan. Phase transformation of  $KNaNb_2O_6$  induced by size effect. *Chem. Phys. Lett.* 391 (2004) 288–292.
- [9] E. R. Camargo, M. Popa and M. Kakihana. Sodium Niobate  $(NaNbO_3)$  Powders Synthesized by a Wet-Chemical Method Using a Water-Soluble Malic Acid Complex. *Chem. Mater.* 14 (2002) 2365-2368.
- [10] Y. Narendar and G.L. Messing. Synthesis, Decomposition and Crystallization Characteristics of Peroxo-Citrato-Niobium: An Aqueous Niobium Precursor. *Chem. Mater.* 9 (1997) 580-587.
- [11] A. Chowdhury, J. Bould, Y. Zhang, Craig James, S. J. Milne. Nano-powders of  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  made by a sol–gel method. *J. Nanopart. Res.* (2009).
- [12] H. Wang, R. Zuo, L. Wang, J. Fang, X. Wang, L. Li. Preparation and piezoelectric properties of CuO-doped  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$  ceramics by the citrate precursor method. *J Mater Sci: Mater. Electron* 22 (2011) 458–462.
- [13] E. Dowty. Crystal structure and crystal growth: I. The influence of internal structure on morphology. *American Mineralogist* 61 (1976) 448-459.
- [14] A. Millan. Crystal Growth Shape of Whewellite Polymorphs: Influence of Structure Distortions on Crystal Shape. *Cryst. Growth Des.* 1 (2001) 245-254.
- [15] M.N. Rahaman. Ceramic processing and sintering. Segunda edición, Editorial Marcel Dekker, New York, 2006.
- [16] Y. Zhen, J.F. Li, Abnormal Grain Growth and New Core–Shell Structure in  $(K,Na)NbO_3$ -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3496–3502.
- [17] J.G. Fisher, S.J.L. Kang. Microstructural changes in  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics sintered in various atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2581–2588.

- 
- [18] C.W. Ahn, C.H. Choi, H.Y. Park, S. Nahm, S. Priya. Dielectric and piezoelectric properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ceramics. *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 6784–6797.
- [19] Y. Saito, H. Takao. High Performance Lead-free Piezoelectric Ceramics in the  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  Solid Solution System. *Ferroelectrics* 338 (2006) 17–32.
- [20] E. Ringgaard, T. Wurlitzer. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2701–2706.
- [21] F.D. Morrison, D.C. Sinclair and A.R. West. Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6355–6366.
- [22] C. Elissalde, J. Ravez. Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations. *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1957–1967.
- [23] H.C. Song, K.H. Cho, H.Y. Park, C.W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S.H. Park, H.G. Lee. Microstructure and Piezoelectric Properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{LiNbO}_3$  Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1812–1816.
- [24] L. Egerton, D.M. Dillon. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium Sodium Niobate. *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 438–442.
- [25] T. Maeda, N. Takiguchi, M. Ishikawa, T. Hemsel, T. Morita.  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  lead free piezoelectric ceramics synthesized from hydrothermal powders. *Mater. Lett.* 64 (2010) 125–128.
- [26] L. Liu, H. Fan, L. Fang, X. Chen, H. Dammak, M.P. Thi. Effects of Na/K evaporation on electrical properties and intrinsic defects in  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 138–141.
- [27] K. Singh, V. Lingwal, S.C. Bhatt, N.S. Panwar, B.S. Semwal. Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2365–2374.
- [28] H. Du, F. Tang, D. Liu, D. Zhu, W. Zhou, S. Qu. The microstructure and ferroelectric properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Mat. Sci. Eng. B* 136 (2007) 165–169.
- [29] P. Zhao, B.P. Zhang, J. F. Li. High piezoelectric  $d_{33}$  coefficient in Li-modified lead-free  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$  ceramics sintered at optimal temperature. *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 242909.
- [30] T.T. Fang, H.L. Hsieh, F.S. Shiau. Effects of Pore Morphology and Grain Size on the Dielectric Properties and Tetragonal-Cubic Phase Transition of High-Purity Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1205–1211.
- [31] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato.  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.* 59 (2005) 241–244.
- [32] Y. Dai, X. Zhang, G. Zhou. Phase transitional behavior in  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 262903.
- [33] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan. Phase transition and electrical properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Appl. Phys. A* 91 (2008) 167–171.
- [34] I. Nowak, M. Ziolek. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624.
- [35] B. Lee, S. Komarneni. Chemical Processing of Ceramics, Segunda edición, Taylor & Francis, Boca Raton FL, 2005, pp 140–158.
-

- 
- [36] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein, E. Hollenstein, N. Setter. Compositional Inhomogeneity in Li- and Ta-Modified (K,Na)NbO<sub>3</sub> Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3485–3489.
- [37] R.D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- [38] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, and M. Maglione. Space-charge relaxation in perovskites. *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7868.
- [39] Gene H. Haertling. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797–818.
- [40] B. Noheda, D.E. Cox. Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions. *Phase Transitions* 79 (2006) 5-20.
- [41] R. Guo, L.E. Cross, S.E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. Origin of the High Piezoelectric Response in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5423-5426.
- [42] V.M. Timchenko, G.Ya. Akimov, N.G. Labinskaya. Phase transformations induced by mechanical stresses in powders of oxide solid Solutions. *Tech. Phys.* 44 (1999) 156-160.
- [43] R.S. Chellappa, D. Chandra, S.A. Gramsch, R.J. Hemley, J.F. Lin, Y. Song. Pressure-Induced Phase Transformations in LiAlH<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11088-11097.
- [44] P.E. Janolin, B. Dkhil, M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. Uniaxial-stress induced phase transitions in [001]<sub>C</sub>-poled 0.955Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.045PbTiO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 90 152907 (2007).
- [45] T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto, T. Tsurumi. Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 7607–7611.
- [46] Y. Zhang, I.S. Baturin, E. Aulbach, D.C. Lupascu, A.L. Kholkin, V.Y. Shur, J. Rödel. Evolution of bias field and offset piezoelectric coefficient in bulk lead zirconate titanate with fatigue. *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 012910.
- [47] J. Abe, M. Kobune, K. Kitada, T. Yazawa. Effects of Spark-Plasma Sintering on the Piezoelectric Properties of High-Density (1-x)(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-xLiTaO<sub>3</sub> Ceramics. *J. Korean Phys. Soc.* 51 (2007) 810-814.
- [48] C. K. Wong, F. G. Shin. A possible mechanism of anomalous shift and asymmetric hysteresis behavior of ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 042901.
- [49] H. Du, Z. Li, F. Tang, S. Qu, Z. Pei, W. Zhou. Preparation and piezoelectric properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Mater. Sci. Eng. B*, 131 (2006) 83–87.
- [50] R. E. Jaeger and L. Egerton. Hot Pressing of Potassium–Sodium Niobates. *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 209–213.
- [51] J.F. Li, K. Wang, B.P. Zhang, L.M. Zhang. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 706–709.
- [52] K. Wang, J.F. Li, N. Liu. Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified (Na, K)NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 092904.
- [53] P. Kumar, P. Palei. Effect of sintering temperature on ferroelectric properties of 0.94(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.06LNbO<sub>3</sub> system. *Ceram. Int.* 36 (2010) 1725–1729.
-

- 
- [54] H.Y. Park, K.H. Cho, D.S. Paik, S. Nahm. Microstructure and piezoelectric properties of lead-free  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{CaTiO}_3$  ceramics. *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 124101(1-5).
- [55] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Li, Q. Yin. Relaxor behavior and dielectric properties of (La,Ta)-modified  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free ceramics. *J. Alloy compd.*, 484 (2009) 233–238.
- [56] N.M. Hagh, B. Jadidian, A. Safari. Property-processing relationship in lead-free  $(\text{K,Na, Li})\text{NbO}_3$ -solid solution system. *J. Electroceram.* 18 (2007) 339–346.
- [57] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan. Microstructure, phase transition, and electrical properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 034102(1-7).
- [58] J. Fu, R. Zuo, Y. Wu, Z. Xu, L. Li. Phase Transition and Electrical Properties of Li- and Ta-Substituted  $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$  Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 83771–3773.
- [59] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J.F. Fernandez. Sintering and properties of lead-free  $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta,Sb})\text{O}_3$  ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4125–4129.
- [60] J.F. Li, Y. Zhen, B.P. Zhang, L.M. Zhang, K. Wang. Normal sintering of  $[(\text{K,Na})\text{NbO}_3]$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *Ceram. Int.* 34 (2008) 783–786.
- [61] K. Kakimoto, K. Ando, H. Ohsato. Grain size control of lead-free  $\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics by Ba and Ti doping. *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 295–299.
- [62] G.Z. Zang, X.J. Yi, Z.J. Xu, X.P. Pu, P. Fu, L.M. Zhao. Lead-free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}(\text{LiSb})_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  Piezoceramics. *J. Electroceram.* 25 (2010) 85-88.
- [63] Y. Wang, L. Qibin, F. Zhao. Phase transition behavior and electrical properties of  $[(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})_{1-x}\text{Ag}_x](\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  lead-free ceramics. *J. Alloy compd.* 489 (2010) 175–178.

## V. CONCLUSIONES

La síntesis de los compuestos cerámicos ferroeléctricos libres de plomo basados en niobato de potasio-sodio se logró utilizando el método de secado por atomización (*spray drying*). La estabilización del niobio y tántalo fue clave para poder emplear esta metodología. Una vez estabilizados con el ácido cítrico fue posible su manipulación sin la necesidad de usar atmósfera inerte durante el procesamiento. El uso de un método de síntesis en solución, permitió una distribución homogénea de los iones. Después del proceso de secado, los polvos obtenidos fueron calcinados a diferentes temperaturas logrando la obtención de la fase pura de las tres composiciones propuestas a una temperatura de 800°C durante una hora, estas condiciones de síntesis son las adecuadas para estos materiales. Los polvos cristalinos presentaron tamaños de cristal sub-micrométrico, lo cual contribuyó a una mejor sinterización.

Los polvos obtenidos se sinterizaron a diferentes temperaturas dependiendo de la composición, alcanzando una densidad alrededor del 96% respecto de la teórica cuando se utilizó sinterizado convencional. El comportamiento de la densificación se observó en un intervalo estrecho de temperatura. Cuando se sinterizó mediante arco eléctrico (*Spark Plasma sintering-SPS*) las densidades obtenidas superaron el 98%. Además, utilizando SPS se obtuvieron muestras densas a baja temperatura, KNN a 890°C, KNLN a 870°C y KNLNT a 900°C. En las muestras sinterizadas convencionalmente se observó un crecimiento anormal en el KNN, disminuyendo con la adición de litio y tántalo. El tántalo inhibió el crecimiento y mejoró la densificación.

Se demostró que las propiedades piezoeléctricas dependen del grado de densificación así como de la composición. Respecto de la composición se observó que la adición de litio, modificó las transiciones de fase que normalmente aparecen en  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ,  $T_{O-T}$  se desplazó a bajas temperaturas y  $T_C$  a mayores temperaturas. Esto ocurrió debido a la distorsión de la red cristalina por la introducción de un átomo pequeño como el litio. El desplazamiento de  $T_{O-T}$  mejoró las propiedades piezoeléctricas en esta composición, tanto  $k_p$  y  $d_{31}$  se incrementaron. El incremento de las propiedades se puede deber al aumento de la permitividad a temperatura ambiente y a la proximidad de la transición de la temperatura

ambiente, donde el número de posibles direcciones para la orientación de la polarización es mayor debido a la contribución de la fase ortorrómbica y tetragonal.

La adición de tántalo al KNLN, contribuyó al mejoramiento de las propiedades, excepto  $T_C$  que disminuyó casi  $100^\circ\text{C}$  respecto a la del KNLN. Esta disminución de  $T_C$  se debe a la interacción que tiene el tántalo con los oxígenos circundantes. El radio iónico efectivo (IR) de este elemento en coordinación seis es el mismo que el del niobio, y solo hay una diferencia en su electronegatividad, esta diferencia ha afectado el tipo de enlace y como resultado la transición de fase  $T_{O-T}$  y  $T_C$  se han modificado. En relación con las propiedades piezoeléctricas, estas se han mejorado, tanto  $d_{31}$  como  $k_p$  se incrementaron debido a estas modificaciones estructurales.

Finalmente, como trabajo futuro, se recomienda hacer estudios cristalográficos más finos conjuntamente con estudios sobre el tipo de enlaces que forman los átomos en la estructura para relacionarlos con las propiedades que se obtengan. Particularmente, aquellos elementos de transición de interés como el titanio, zirconio, y antimonio ya que se desconoce aún el efecto que tienen las interacciones de estos elementos con el oxígeno en las propiedades de estos materiales.

## **Publicaciones en revistas internacionales**

Rigoberto López, Federico González and M.E. Villafuerte-Castrejón. Structural and electrical characterization of  $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.85}Ta_{0.15}O_3$  synthesized by spray drying. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 1549–1553.

Rigoberto López-Juárez, Federico Gonzalez-García, Juan Zarate-Medina, Ricardo Escalona-Gonzalez, Sebastian Diaz de la Torre, Maria-Elena Villafuerte-Castrejón. Piezoelectric properties of Li–Ta co-doped potassium–sodium niobate ceramics prepared by spark plasma and conventional sintering. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3837–3842.

Rigoberto López, Federico González, M.P. Cruz, M.E. Villafuerte-Castrejon, “Piezoelectric and ferroelectric properties of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  ceramics synthesized by spray drying method”, *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 70–74.

## **Otras publicaciones**

Rigoberto López-Juárez, Federico González, María-Elena Villafuerte-Castrejón. Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure. *InTech open access publishers*, 2011, ISBN 978-953-307-332-3 (Acceso libre en: <http://www.intechopen.com/books/show/title/ferroelectrics-material-aspects>).