



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**"PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS
DE $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ CON Eu^{+3} "**

T E S I S

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA

E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

RODRIGO VIVAR OCAMPO

TUTOR:

**Dra. MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN, INSTITUTO DE
INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

COMITÉ TUTOR

**DR. JOSE ALVARO CHAVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES
DR. HÉCTOR OCTAVIO MURRIETA SÁNCHEZ
INSTITUTO DE FÍSICA**

MÉXICO D.F., ENERO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

A LA CHOTA

Agradecimientos

A la Dra. María Elena Villafuerte por haberme asesorado y por el apoyo que me dio a lo largo de toda la maestría, al igual que al Dr. José Chávez Carvayar y al Dr. Héctor Murrieta.

Para Adriana Tejeda y Omar Novelo un especial reconocimiento por su apoyo en sus respectivas técnicas de caracterización.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la UNAM por permitirme realizar la investigación en sus instalaciones.

Al CONACyT por la beca otorgada durante la maestría.

Al programa PAPIIT-UNAM por el apoyo económico mediante el proyecto IN116610-3.

Al CONACyT por el apoyo económico por medio del proyecto CB-2011-1 número 166108.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM y especialmente a la Dra. M.P. Cruz por el acceso al equipo para medir los ciclos de histéresis ferroeléctricos.

Índice

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Resumen | 1 |
| 2 | Introducción..... | 2 |
| 2.1 | Fundamentos teóricos..... | 3 |
| 2.1.1 | Estructura cristalina tipo perovskita..... | 3 |
| 2.1.2 | Solución sólida | 8 |
| 2.1.3 | Piezoelectricidad | 10 |
| 2.1.4 | Ferroelectricidad..... | 12 |
| 2.2 | Técnicas experimentales | 14 |
| 2.2.1 | Síntesis en estado sólido..... | 14 |
| 2.2.2 | Sinterización..... | 15 |
| 2.2.3 | Medición de la densidad..... | 16 |
| 2.3 | Técnicas de caracterización..... | 17 |
| 2.3.1 | Difracción de rayos X | 17 |
| 2.3.2 | Técnica de caracterización por difracción de rayos X..... | 19 |
| 2.3.3 | Microscopia electrónica de barrido | 21 |
| 2.3.4 | Medición de la conducción eléctrica | 22 |
| 2.3.5 | Técnica de polarización..... | 24 |
| 2.4 | Mediciones ferroeléctricas | 25 |
| 2.5 | Mediciones piezoeléctricas | 25 |
| 2.5.1 | Espectroscopia de impedancias..... | 26 |
| 2.5.2 | Transición de fase..... | 27 |
| 3 | Métodos experimentales..... | 31 |
| 3.1 | Síntesis en estado sólido..... | 31 |
| 3.2 | Sinterización..... | 31 |
| 3.3 | Medición de la densidad..... | 32 |
| 3.4 | Estudio de la morfología | 32 |
| 3.5 | Mediciones ferroeléctricas | 33 |
| 3.6 | Mediciones piezoeléctricas | 33 |
| 3.7 | Medición de transición de fase..... | 34 |
| 4 | Resultados y discusión | 35 |
| 4.1 | Resultados de la síntesis y sinterización..... | 35 |
| 4.2 | Resultados de la densificación de pastillas..... | 36 |
| 4.3 | Refinamiento de la estructura del KNN dopado con Eu al 0.5, 0.8 y 1%mol. | 36 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.3.1 | Muestras en polvo | 39 |
| 4.3.2 | Muestras sinterizadas | 42 |
| 4.4 | Resultados del estudio morfológico | 45 |
| 4.5 | Gráficas de histéresis ferroeléctricas..... | 48 |
| 4.6 | Gráficas comparativas de histéresis eléctrica..... | 51 |
| 4.7 | Resultado de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura..... | 53 |
| 4.7.1 | Gráficas de pérdidas dieléctricas..... | 58 |
| 4.8 | Resultados de las mediciones piezoeléctricas | 60 |
| 5 | Conclusiones..... | 63 |
| 6 | Referencias | 65 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Relación entre el valor del factor de tolerancia y los sistemas cristalinos que presenta la perovskita | 5 |
| Tabla 2 Factor de tolerancia t calculado para el KNbO_3 , NaNbO_3 y KNN | 6 |
| Tabla 3 Temperatura de transición ferro-paraeléctrica de los compuestos base | 30 |
| Tabla 4: Temperaturas y tiempos de sinterización para el material | 35 |
| Tabla 5: Cálculo de la densidad del material dopado..... | 36 |
| Tabla 6 Factor de tolerancia t calculado para las soluciones sólidas obtenidas | 37 |
| Tabla 7: Posiciones de los átomos de la base ^[10] | 38 |
| Tabla 8: Resultados del refinamiento Solución sólida policristalina en polvo | 41 |
| Tabla 9: Desviación del difractograma real respecto al calculado para los difractogramas de la muestra en polvo | 41 |
| Tabla 10: Comparativo de los parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld para las muestras sinterizadas..... | 44 |
| Tabla 11: Desviación del difractograma real respecto al calculado para las muestras sinterizadas | 44 |
| Tabla 12: Voltajes aplicados a las soluciones sólidas que generaron gráficas coherentes de histéresis eléctrica | 48 |
| Tabla 13: Valores máximos de ferroelectricidad | 48 |
| Tabla 14 Comparativo de la temperatura de primera y segunda transición para el KNN puro y las tres soluciones sólidas..... | 53 |
| Tabla 15: Comparativo de medidas piezoeléctricas de las tres soluciones sólidas | 60 |

Índice de ilustraciones

| | |
|--|----|
| Figura 1 Relación de la longitud de enlace atómico con el parámetro de red..... | 4 |
| Figura 2 Estructura cristalina tipo perovskita..... | 4 |
| Figura 3 Desplazamiento atómico en las perovskitas por alargamiento de los octaedros..... | 8 |
| Figura 4 Mecanismos en soluciones sólidas donde se involucran sustituciones con cationes aliovalentes, señalando las rutas finales posibles..... | 9 |
| Figura 5 Ciclo de histéresis ferroeléctrica..... | 13 |
| Figura 6: Ley de Bragg, difracción de rayos X por los planos A-A' y B-B' | 18 |
| Figura 7: Esquema de un difractómetro de rayos X..... | 19 |
| Figura 8 Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido..... | 22 |
| Figura 9: Pastilla con electrodos | 25 |
| Figura 10: Deformaciones típicas de un material piezoeléctrico | 26 |
| Figura 11 Una transformación de alta a baja simetría..... | 27 |
| Figura 12: Determinación de la temperatura de transición de fase ferro-para eléctrica, en la grafica de permitividad en función de la temperatura..... | 30 |
| Figura 13: Esquema modular de arreglo experimental utilizado para medición de permitividad dieléctrica en función de la temperatura..... | 34 |
| Figura 14 Refinamiento del espécimen en polvo $K_{0.4925}Na_{0.4925}EuNbO_3$ | 39 |
| Figura 15 Refinamiento del espécimen en polvo $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 40 |
| Figura 16 Refinamiento del espécimen en polvo $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 40 |
| Figura 17 Refinamiento del espécimen sinterizado $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 42 |
| Figura 18 Refinamiento del espécimen sinterizado $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 43 |
| Figura 19 Refinamiento del espécimen sinterizado $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 43 |
| Figura 20 Micrografías de muestras en polvo para los tres especímenes de las soluciones sólidas. a) $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$, b) $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ y c) $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$.. | 46 |
| Figura 21 Micrografías de muestras sinterizadas para los tres especímenes de las soluciones sólidas. a) $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$, b) $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ y c) $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$.. | 47 |
| Figura 22 Evolución del ciclo de histéresis para la muestra sinterizada $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 Evolución del ciclo de histéresis para la muestra sinterizada $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 50 |
| Figura 24 Evolución del ciclo de histéresis para la muestra sinterizada $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 50 |
| Figura 25 Gráfica comparativa de la evolución de los ciclos de histéresis a 800V para los tres especímenes sinterizados | 51 |
| Figura 26 Gráfica comparativa de la evolución de los ciclos de histéresis a 1200V para los tres especímenes sinterizados | 52 |
| Figura 27 Gráfica comparativa de la evolución de los ciclos de histéresis a 1400V para los tres especímenes sinterizados | 52 |
| Figura 28 Gráfica comparativa de la evolución de los ciclos de histéresis a 1700V para los tres especímenes sinterizados | 53 |
| Figura 29 Gráfica de la permitividad en función de la temperatura para la solución sólida $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ a diferentes frecuencias | 55 |
| Figura 30 Gráfica de la permitividad en función de la temperatura para la solución sólida $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ a diferentes frecuencias | 55 |
| Figura 31 Gráfica de la permitividad en función de la temperatura para la solución sólida $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ a diferentes frecuencias | 56 |
| Figura 32: Gráficas de la derivada de la permitividad en función de la temperatura, la figura a) representa al $K_{0.495}Na_{0.495}Eu_{0.005}NbO_3$, la figura b) al $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ y la figura c) al $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 57 |
| Figura 33 Tangente de pérdida dieléctrica en función de la temperatura para el $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 59 |
| Figura 34 Tangente de pérdida dieléctrica en función de la temperatura para el $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 59 |
| Figura 35 Tangente de pérdida dieléctrica en función de la temperatura para $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 60 |
| Figura 36 Gráfica comparativa de los parámetros piezoeléctricos para los tres especímenes | 61 |

1

Resumen

Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización piezoeléctrica de tres especímenes de la solución sólida $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) dopada con Eu^{3+} , sintetizados por la vía de reacción por estado sólido. Esta solución es una fase pura con estructura tipo perovskita, el dopaje se llevo a cabo con europio en porcentajes del 0.5, 0.8 y 1% mol, en cada uno de los casos, con el fin de observar el efecto del Eu^{3+} en sus propiedades piezoeléctricas. Partimos de la información que la fase pura (KNN) antes mencionada presenta las propiedades piezoeléctricas más favorables para su aplicación ^[1], por lo que propusimos doparla con europio para medir la influencia de este ion en sus propiedades piezoeléctricas ^[2].

Se consiguió sintetizar y sinterizar los tres especímenes de la solución sólida para realizar la caracterización de sus propiedades electrónicas en base al conocimiento que se tiene de su alto momento dipolar permanente, su alta constante dieléctrica y, por supuesto, del origen de estas que es su naturaleza piezoeléctrica. La síntesis se llevo a cabo con el método de estado sólido y la sinterización se realizó en un horno de microondas, se caracterizó por difracción de rayos X, y por microscopia electrónica de barrido, se obtuvieron las gráficas de histéresis ferroeléctrica, se realizaron medidas de algunos parámetros piezoeléctricos y finalmente se realizaron mediciones de la constante dieléctrica a diferentes temperaturas, con esta gráfica se determinó la temperatura de transición de ferroeléctrica a paraeléctrica (T_c).

El estudio resulto alentador, debido a que cada espécimen con distinto dopaje presento claras diferencias estructurales y morfológicas tanto en la síntesis como en la sinterización, asimismo la gráfica de permitividad contra temperatura y la medición de propiedades piezoeléctricas presentaron claras diferencias consecuentes con el aumento del dopaje.

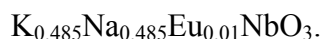
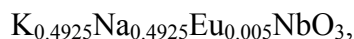
2

Introducción

La investigación va dirigida a la sustitución del titanato de plomo-circonio (PZT), el cual, es uno de los materiales piezoeléctricos más utilizados en la actualidad, sin embargo es muy dañino tanto al ambiente como a la salud humana, por lo que retomamos la investigación de los materiales piezoeléctricos llamados piezoeléctricos libres de plomo, específicamente el KNN, conocido por ser una alternativa viable para sustituir al PZT, debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas, sin embargo, este material no cumple los requerimientos técnicos para implementar su manufactura a nivel industrial, debido a la dificultad que presenta su síntesis y sinterización, debido a la volatilidad del potasio^[1].

La investigación se enfocó a darle un valor agregado al KNN, por lo que se propuso doparlo con Eu^{3+} para así, en un estudio posterior, cuantificar sus propiedades ópticas^[3], tomando en cuenta las propiedades que confiere este ión a distintas redes cristalinas^[4]; se realizó el estudio de las variaciones en los parámetros de red respecto a la estructura del KNN y la medición de sus propiedades piezoeléctricas.

Se llevo a cabo la síntesis y caracterización de las propiedades piezoeléctricas de tres especímenes de la solución sólida de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ con Eu^{3+} :



El principal obstáculo para su implementación en la industria ha sido la síntesis del material, ante esto, se propone la síntesis con el proceso más común y más fácil de implementar, en este caso fue por la vía del estado sólido, ya que se realizaron numerosos ensayos para la síntesis, como la síntesis hidrotérmal asistida con

microondas ^[5], así como la síntesis de horneado ^[6] y la síntesis de Pechini ^[5], todas ellas presentaron fases secundarias, lo que las inviabiliza. Asimismo, el método con el que se logró la sinterización de las soluciones sólidas fue utilizando un horno de microondas.

2.1 Fundamentos teóricos

En este capítulo se fija como objetivo definir una metodología y una sistematización en el estudio de cerámicas piezoeléctricas, para esto, se presentan los conceptos de solución sólida y la estructura cristalina perovskita; una vez que hemos definido esto, a lo largo de este capítulo se delimitan las relaciones entre estructura y propiedades piezoeléctricas, haciendo un breve compendio de las propiedades, para posteriormente señalar su metodología de estudio; bajo este esquema, primero se definen, tanto para la piezoelectricidad como para la ferroelectricidad, sus características estructurales, en las que se basan la teoría utilitaria de los principales cerámicos de este tipo, como los titanatos de plomo circonio y los titanatos de bario, en los cuales invariablemente se apoyan los estudios de este tipo.

Todo esto lo apoyamos en el hecho de que el diseño de nuevos materiales cerámicos se basa principalmente en la comprensión de su estructura cristalina y en corroborar que las propiedades puedan inducirse, a partir de una construcción específica de estas estructuras, en nuestro caso la base es la estructura conocida como perovskita, y las propiedades eléctricas observadas en esta estructura.

2.1.1 Estructura cristalina tipo perovskita

Para representar la estructura del KNN, se utiliza la perovskita, esta posee una estructura cristalina cúbica y tiene fórmula general ABX_3 (idealmente). Donde A es el catión más grande incorporado al sitio dodecaédrico formado por los aniones X. Por otra parte, el catión B es más chico que el catión A y se encuentra en los sitios octaédricos creados por el anión X de átomos subsecuentes, cuando se tiene empaquetamiento cúbico de los átomos, esto se visualiza como una estructura de un cuadrado con las esquinas compartiendo un octaedro BX_6 y con el catión A localizado en los intersticios rodeado por 8 octaedros resultando un poliedro AX_{12} ^[7].

Para una perovskita ideal la carga positiva de los cationes debe equilibrar la carga negativa de los aniones, por tal motivo la longitud de los enlaces se relacionan con las dimensiones de la celda unitaria por la siguiente relación:

$$a = \sqrt{2}(R_A + R_X) = 2(R_B + R_X)$$

Figura 1 Relación de la longitud de enlace atómico con el parámetro de red

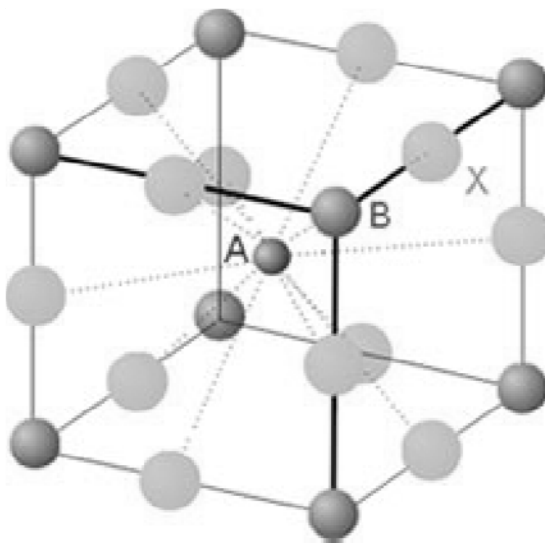


Figura 2 Estructura cristalina tipo perovskita

En realidad, 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 Goldschmidt o factor de tolerancia ^[4].

$$t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

Ecuación 1

Ecuación para determinar la distorsión respecto de la perovskita ideal

Donde R_A y R_B son los radios iónicos de los iones en las posiciones A y B, mientras R_X es el radio iónico del átomo de oxígeno, los valores numéricos de los radios iónicos

deben ser aquellos donde se considere el número de coordinación de cada ion dependiendo del compuesto. El criterio de estabilidad señala que el valor de t debe encontrarse en el intervalo de $0.78 < t < 1.06$ para que un compuesto pueda tener la estructura perovskita y que sea estable energéticamente. Sin embargo este criterio de estabilidad solo 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) 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 $A^+B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ y $A^{3+}B^{3+}O_3$. 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 1.64Å 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, en concordancia a que los radios iónicos de estos elementos son de 0.64Å en ambos casos y tienen coordinación de orden VI ^[5].

En resumen, de acuerdo a los criterios actuales la perovskita tiene estabilidad si su valor se encuentra entre 0.822 y 1.139, y presenta la siguiente relación entre el valor de t y el sistema cristalino como se presenta en la tabla 1:

| Sistema cristalino | Intervalo de valor |
|--------------------|--|
| Romboédrica | $0.975 < t < 1.01$ |
| Cúbica | $1 < t$ |
| Ortorrómbica | $0.975 < t$ condicionado a que el sitio A posea valencia de +1 o sea de tamaño pequeño |

Tabla 1 Relación entre el valor del factor de tolerancia y los sistemas cristalinos que presenta la perovskita

A continuación se presentan los cálculos del parámetro t para: KNN, KNbO_3 , NaNbO_3 .

| Compuesto | t | Sistema cristalino correspondiente |
|------------------|------|------------------------------------|
| KNbO_3 | 1.05 | Cúbico |
| NaNbO_3 | 0.96 | Ortorrómico |
| KNN | 1.01 | Romboédrico |

Tabla 2 Factor de tolerancia t calculado para el KNbO_3 , NaNbO_3 y KNN

Se puede observar que los sistemas cristalinos son diferentes para los dos compuestos base y para el sistema KNN.

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 ortorrómica, 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, en este estado, todas las fuerzas que se encuentran interaccionando entre los diferentes iones se equilibran de manera favorable para minimizar la energía total. Entonces las distorsiones estructurales están determinadas por tres factores: los radios iónicos de los elementos involucrados, sus cargas electrónicas y el tipo de enlace que se favorezca dentro de la celda.

El átomo que ocupa el sitio A juega un papel preponderante. Si la cavidad dodecahedral que le corresponde es más grande que su volumen (radio iónico) el sistema tiende a reacomodar 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. Con estos reacomodos se reducen las repulsiones entre iones de oxígeno debido al tamaño pequeño del átomo A, pero no solo 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. La electronegatividad de cada ion también influye de manera determinante, 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 de repulsión ion-ion) ^[5].

Como se acaba de describir, el factor de tolerancia puede dar una idea de la estabilidad de la estructura perovskita, pero no es suficiente para definir qué tipo de celda cristalina adoptara el material, para esto se deben considerar los siguientes aspectos: comúnmente factores de tolerancia entre 0.975 y 1.01 dan 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 cubica, 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.

En este estudio, el Eu^{3+} entra en la red como catión A, como consecuencia, el factor t es menor a 1, el catión A es el responsable de relajar una parte de los aniones X que lo rodean y como consecuencia, los octaedros BX_6 se inclinan para llenar el espacio provocando que la perovskita se distorsione, en base a lo expuesto anteriormente, el modelo señalado en la literatura como factible para explicar estas deformaciones es el de un sistema monoclinico ^[8].

El interés principal en este tipo de compuestos basados en la perovskita, es el octaedro BX_6 debido a que en la mayor parte de estos, el ión A es un elemento alcalino, alcalinotérreo o tierra rara y estas especies no contribuyen a los estados electrónicos que rigen las propiedades de transporte electrónico, además, se puede decir que en la mayor parte de las perovskitas del tipo ABX_3 el ión A actúa como un ión espectador ^{[8][9]}. En resumen, las distorsiones posibles en la perovskita han explicado fenómenos como el de la ferroelectricidad y el de la piezoelectricidad ^[9].

Por lo anterior, las distorsiones que derivan en las propiedades del KNN, son debidas a los alargamientos de los octaedros NbO_6 , o por el movimiento del catión Nb^{5+} que puede desplazarse de dicha posición por giros de los octaedros NbO_6 , repercutiendo en la geometría de la cavidad ocupada por el catión A (Na^+ , K^+ y en el caso dopado Eu^{3+}).

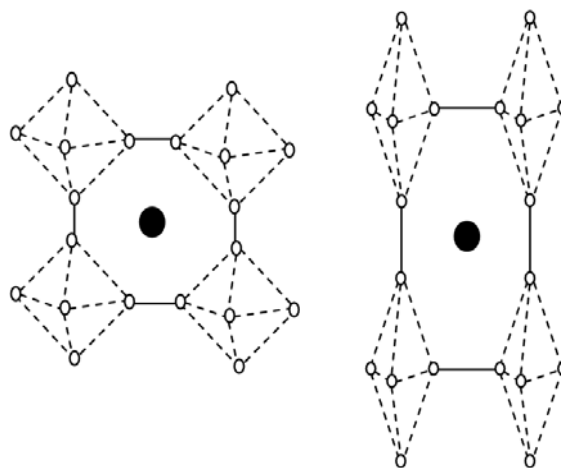


Figura 3 Desplazamiento atómico en las perovskitas por alargamiento de los octaedros

Los posibles desplazamientos, unidos a la creación de vacantes o a la incorporación de diferentes cationes A, B, o ambos, hacen que sean compuestos con estructuras y propiedades físico-químicas interesantes y diferentes [\[10\]](#). Existen perovskitas aislantes (SrTiO_3), ferroeléctricas (BaTiO_3), ferromagnéticas (BiFeO_3), metálicas ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$), antiferromagnéticas (CaMnO_3), superconductoras ($\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$), etc.

2.1.2 Solución sólida

Establecemos como solución sólida a una fase cristalina que puede tener composición variable. El compuesto estequiométrico o solución sólida sin dopar (KNN), así como los cristales dopados (KNN con Eu^{3+}), presentan uno de estos dos tipos de dopaje: sustitucionales, donde el átomo o ión que está siendo introducido reemplaza directamente un átomo o ión de la misma carga en la estructura aparente, en este caso los iones que se reemplazan mutuamente son el Na^+ y el K^+ ; el segundo tipo es el dopaje intersticial, donde las especies introducidas ocupan un sitio que normalmente está vacío y no dejan fuera a iones o átomos [\[7\]](#). Para simplificar este estudio, no consideramos este tipo de dopaje, ya que pueden presentarse ambos al mismo tiempo, por el hecho de introducir iones de diferente carga y tamaño, en la estructura base. Explícitamente solo consideramos que el Eu^{3+} sustituye al Na^+ o al K^+ .

Se pueden tener grandes efectos con tan solo sustituir pequeñas cantidades del dopante (menores al 1%). Para formar un arreglo simple de soluciones sólidas se tienen que cumplir los siguientes requerimientos:

Los iones que se van a reemplazar unos con otros deben tener la misma carga, como es el caso del KNN; si este no es el caso, se llevan a cabo otros cambios estructurales involucrando vacancias o sustituciones intersticiales con el fin de mantener la neutralidad eléctrica, es decir, deben ser de tamaño muy similar, para formar un arreglo de soluciones sólidas.

Se puede predecir cuales iones pueden reemplazarse unos con otros en formación de soluciones sólidas. Para hacer comparaciones consistentes, se usa la tabla de radios de Shannon y Prewit. Por lo cual los iones de tamaño similar se sustituyen fácilmente unos con otros y forman soluciones sólidas extensas las cuales son estables a toda temperatura. Con iones que difieren en tamaño del 15-20% se pueden formar soluciones sólidas a altas temperaturas. Con iones que difieren más del 30%, no se espera que se formen soluciones sólidas.

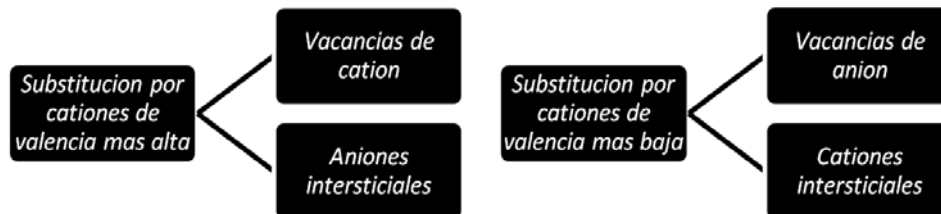


Figura 4 Mecanismos en soluciones sólidas donde se involucran sustituciones con cationes aliovalentes, señalando las rutas finales posibles

Cuando se hace referencia a las cargas de los iones sustitucionales en las soluciones sólidas, se habla de sustituciones homovalentes o isovalentes y sustituciones heterovalentes o aliovalentes. En sustituciones isovalentes los iones son substituidos por otros iones de la misma carga, y no se necesitan cambios adicionales para mantener el balance de carga (KNN sin dopar). En sustituciones aliovalentes, los iones son substituidos por otros iones de diferente carga (KNN dopado con Eu^{3+}). Como consecuencia, se necesitan cambios adicionales que involucren la creación de vacancias o sustituciones intersticiales (compensación iónica) o electrones o huecos

(compensación electrónica) para la compensación iónica existen cuatro posibilidades para la sustitución del catión, las cuales se resumen en el esquema de la figura 3 ^[10]. En base a esto, en este trabajo se propone que en las soluciones sólidas obtenidas, se crean vacancias de catión con las que se conserva la neutralidad eléctrica.

En el KNN dopado, para la sustitución aliovalente, es necesario un mecanismo de compensación adicional de carga, esta se considera iónica, para conservar el balance de carga, es decir, se crean huecos positivos que se localizan usualmente en otros cationes en el cuadro estructural; estas soluciones sólidas también pueden ser tratadas como el resultado de la sustitución de cationes con más alta valencia por cationes de más baja valencia (Figura 4) ^[10].

2.1.3 Piezoelectricidad

La piezoelectricidad se liga necesariamente a la estructura del material, y se limita solo a algunas estructuras, de los 32 grupos puntuales, 21 no poseen centro de simetría y 20 de estos son piezoeléctricos. Un material piezoeléctrico posee un eje polar y desarrolla una respuesta eléctrica proporcional al estímulo mecánico aplicado. La carencia de centro de simetría indica la presencia de piezoelectricidad, esto es, si se considera un esfuerzo homogéneo, el movimiento neto de iones positivos y negativos con respecto uno del otro, da como resultado del esfuerzo un dipolo eléctrico (polarización). Respecto a la piezoelectricidad, este efecto es lineal y reversible; el signo de la carga producida es dependiente en dirección del esfuerzo (tensión o compresión) ^[11].

Los cristales piezoeléctricos al ser sometidos a tensiones mecánicas adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie (efecto directo). Este fenómeno también se presenta a la inversa, es decir, se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidas a la acción de un campo eléctrico (efecto inverso). El efecto piezoeléctrico es normalmente reversible, al dejar de aplicar el campo eléctrico las fuerzas que provocan la deformación desaparecen ^[12].

Pueden distinguirse dos tipos de materiales: los que presentan piezoelectricidad de forma natural como el cuarzo o la turmalina y los llamados ferroeléctricos, que presentan propiedades piezoeléctricas tras ser sometidos a una polarización como el

tantalato de litio o el nitrato de litio en forma de materiales monocristalinos y cerámicas o polímeros polares bajo la forma de monocristales orientados [13].

Para representar como se logra el aprovechamiento de estos materiales, se considera al cerámico piezoeléctrico como una multitud de diminutos cristales orientados aleatoriamente, esta orientación al azar causa inactividad ya que se considera que cristalográficamente son del tipo espejo [11], con el proceso de polarización, la cerámica se convierte en un material útil, siempre que no se caliente por encima de la temperatura de transición de fase (T_C), donde pierde su polarización [14].

Las ecuaciones básicas que describen los dos efectos piezoeléctricos en cuanto a las propiedades eléctricas y elásticas son:

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

Ecuación 2

$$D_n = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \text{ Efecto inverso}$$

Ecuación 3

D=Desplazamiento eléctrico o polarización.

E=Campo eléctrico.

T=Tensión mecánica o esfuerzo.

S=Deformación

d_{nj} = Constante de carga piezoeléctrica, el primer subíndice indica la dirección del campo eléctrico y el segunda la dirección de la presión aplicada.

ε_{ij} = Permitividad dieléctrica, el primer subíndice indica el desplazamiento dieléctrico y el segundo la dirección del campo eléctrico.

s_{ij} = Deformación por unidad de tensión aplicada, el primer índice indica la dirección de la deformación y el segundo indica la dirección del esfuerzo [12].

Ambos efectos se aprovechan, en el efecto directo el material se comporta como sensor, mientras que en el efecto inverso el material se comporta como actuador; concretamente, el efecto piezoeléctrico convierte al cerámico en un generador, mientras que el efecto contrario lo hace un motor. La principal aplicación que se encuentra en la

industria, es empleando los distintos modos de vibración de las cerámicas piezoeléctricas, diferentes clases de transductores electro cerámicos y transductores de ultrasonidos, filtros y vibradores se han desarrollado para múltiples aplicaciones. Las cerámicas piezoeléctricas por excelencia están basadas en soluciones sólidas de titanato-circonato de plomo, PZT, cuyas propiedades se ajustan mediante aditivos [\[13\]](#).

2.1.4 Ferroelectricidad.

Los materiales piezoeléctricos engloban un grupo más pequeño, el de los ferroeléctricos, el concepto de ferroelectricidad está estrechamente relacionado con el de piezoelectricidad. Un material es piezoeléctrico si posee un eje polar y desarrolla una respuesta eléctrica proporcional al estímulo mecánico aplicado [\[12\]](#).

Los materiales ferroeléctricos son aquellos con estructura cristalina no centro simétrica, que presentan una polarización efectiva espontánea, cuyo sentido se puede invertir mediante la aplicación de un campo eléctrico. En la estructura cristalina de un material ferroeléctrico los centros de carga positiva y negativa no son coincidentes, por la disposición de los iones en la misma. De los 20 grupos puntuales que presentan piezoelectricidad, 10 tienen un solo eje de polarización, que les proporciona un valor finito y permanente de polarización en ausencia de campo eléctrico o tensión mecánica, lo que se conoce como polarización espontánea, es donde aparece la ferroelectricidad, cabe mencionar que la ferroelectricidad es un fenómeno cooperativo caracterizado porque los momentos dipolares de cada celda unidad se suman para dar la polarización en un volumen determinado.

La polarización aparece cuando se somete un material dieléctrico a un campo eléctrico; los átomos, moléculas o iones responden al campo eléctrico aplicado (E), y en este punto se dice que el material está polarizado, cualquier mecanismo que cause una separación de cargas o un cambio en la separación ya presente causa polarización. Cuanta más disponibilidad haya de trayectorias o mecanismos de polarización, mayor será la capacidad de polarización y aumenta la susceptibilidad dieléctrica del material. Para entender este aspecto, tomemos como ejemplo el PZT, a una temperatura por arriba de su temperatura de Curie adopta una estructura cubica, en este caso el titanio se encuentra en el centro de un espacio octaédrico coordinado por seis oxígenos. Conforme disminuimos la temperatura, la estructura del material se torna tetragonal y debido a la

reducción de espacio, el átomo de titanio se desplaza acercándose a uno de los seis oxígenos que lo rodean con el fin de disminuir las repulsiones y bajar la energía del sistema, en una celda tetragonal existen seis posibles direcciones de desplazamiento, lo que conlleva a seis posibilidades de polarización.

Existen cuatro mecanismos principales para causar la polarización:

La polarización electrónica

La polarización iónica

La polarización molecular

La carga espacial

En un material ferroeléctrico virgen, existen diversos dominios alineados al azar. Al aplicarse un campo eléctrico, algunos de los dominios empiezan a alinearse con el campo eléctrico, lo que resulta en un incremento de la polarización. Si se aplica un campo eléctrico suficientemente elevado, casi todos los dominios se alinean en relación con el campo y la polarización llega a un máximo. Esto se conoce como polarización de saturación. Si se incrementa el campo eléctrico aún más, el material puede destruirse eléctricamente. Cuando se reduce la dirección del campo aplicado hasta cero, cierta parte de los dominios se quedan en la dirección original. Esto conduce a una polarización remanente. Este efecto se ha utilizado para desarrollar memorias de almacenamiento de datos basadas en películas delgadas ferroeléctricas [\[15\]](#).

La polarización de un material ferroeléctrico no varía linealmente con el campo eléctrico aplicado; la observación de un ciclo de histéresis es la prueba irrefutable de la existencia de un material ferroeléctrico.

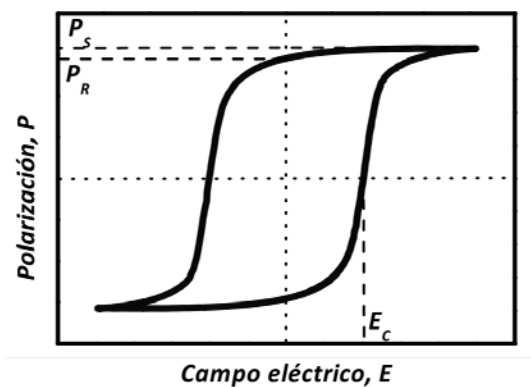


Figura 5 Ciclo de histéresis ferroeléctrica

Cuando un campo eléctrico externo es aplicado, los momentos dipolares se orientan en dirección al campo eléctrico aplicado y se observa una polarización máxima.

Las propiedades de conmutación de la polarización vienen descritas por el ciclo de histéresis ferroeléctrico, en el que se muestra la dependencia de la polarización respecto a un campo eléctrico externo aplicado. El valor máximo posible alcanzado en presencia del campo externo es el de la polarización de saturación (P_s). El material ferroeléctrico mantiene una fracción de la polarización denominada polarización remanente (P_R) al eliminar el campo eléctrico, y aplicando un campo eléctrico en sentido opuesto al inicial se invierte el sentido del vector de polarización, lo que se denomina conmutación. El campo necesario para conmutar la polarización es el llamado campo coercitivo (E_c) ^[13].

La principal característica que cumplen los materiales ferroeléctricos para presentar excelentes propiedades piezoeléctricas, es la presencia de la frontera morfotrópica de fase (MPB por sus siglas en inglés) Las composiciones cerca de esta frontera muestran excelentes propiedades electromecánicas como consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia entre dos estados de energía equivalentes, en particular fase tetragonal y romboédrica, que permite una mayor y mejor reorientación de los dominios durante el proceso de polarización ^[15]. La MPB presente en el KNN se forma con el 50% mol de niobato de sodio y 50% de niobato de potasio y la transición se presenta de una fase romboédrica a otra tetragonal al ir aumentando la temperatura, presentando estabilidad frente al tiempo, la temperatura y la presión ^{[13][16]}. Esta composición muestra una elevada respuesta piezoeléctrica como un d_{33} de 160 pC/N, y una permitividad relativa de menos de 400 lo que muestra su viabilidad para aplicaciones específicas ^[17].

2.2 Técnicas experimentales

2.2.1 Síntesis en estado sólido

La síntesis por reacciones sólido-sólido son denominadas regularmente “métodos cerámicos”, por precisar de temperaturas relativamente elevadas, que son necesarias para la reacción de materiales sólidos. Los reactivos están en menor contacto en

comparación con reacciones en medios fluidos en las cuales el contacto a nivel atómico está muy favorecido. La transferencia de los reactivos se efectúa ya sea por difusión en los materiales, como también a lo largo de zonas de contacto íntimo entre las partículas sólidas (fronteras de grano). En este último caso la velocidad de la reacción es en general mucho más rápida que en el primer caso. Los factores cinéticos, además de los termodinámicos son aquí de gran importancia.

En este tipo de reacciones, los reactivos son generalmente sólidos finamente divididos “polvos” y la difusión depende de los defectos del sólido, especialmente en la superficie.

Los casos más simples de reacción sólido-sólido son las reacciones de adición, donde el primer paso de la reacción consiste en la formación de un núcleo (nucleación). Este proceso es determinante ya que existe una considerable diferencia estructural entre los reactivos y el producto. Debe producirse una reorganización estructural, con rompimiento de enlaces, migración de iones a relativamente grandes distancias (a escala atómica) y formación de nuevos enlaces dentro de otra estructura cristalina. El siguiente paso es el crecimiento del núcleo tomando en cuenta que ahora existe al menos una fase más cristalina que en un inicio y que por tanto pueden coexistir fenómenos difusionales y contradifusionales de los iones entre las distintas fases.

Entre las reacciones de estado sólido están las reacciones por descomposición de sólidos, provocada por el tratamiento térmico de determinados sólidos, los cuales producen compuestos tanto en fase sólida como en fase gaseosa. Las sales de este tipo más utilizadas son los carbonatos, nitratos, acetatos, oxalatos, etc. Todas ellas producen el óxido metálico y dióxido de carbono, excepto los nitratos que producen diferentes tipos de óxidos de nitrógeno ^[7].

2.2.2 Sinterización

El proceso de sinterización es un paso necesario y adicional a la síntesis, ya que los materiales ferroeléctricos, no pueden ser caracterizados eléctricamente en forma de polvo (material policristalino), por lo cual, se compactan en forma de pastilla y se calcinan a una temperatura superior a la de la síntesis provocando el crecimiento de los cristales y aumentando el contacto entre las paredes de grano de los mismos. El proceso

de sinterización tiene un punto crítico, ya que al aplicar alta temperatura el producto puede llegar a perder materia, por la volatilización de sus componentes, así como cambiar su ordenamiento atómico (cambio o pérdida de la estructura cristalina) las cuales son efectos indeseables para este tipo de materiales, ya que las propiedades ferroeléctricas dependen de la estructura cristalina. [18].

2.2.3 Medición de la densidad

Por definición, la densidad es una propiedad intrínseca de una sustancia, cuya medida está dada por unidad de volumen. En este trabajo se definió y se utilizó como densidad la relación entre masa y volumen.

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Ecuación 4

Calculo de la densidad de masa

Donde

ρ = Densidad de la muestra (g/cm³)

m= Masa de la muestra (g)

v= volumen (cm³)

La densidad teórica puede calcularse a partir de:

$$D = \frac{PA * Z}{v * N}$$

Ecuación 5

Donde:

D = Densidad teórica de la muestra ($\frac{g}{cm^3}$)

PA= masa molecular de la muestra ($\frac{g}{mol}$)

Z= numero de formulas unitarias

v = Volumen de una celda unitaria (\AA)

N = Numero de Avogadro ($6.023 * 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}$)

Como el volumen esta expresado en \AA , se multiplica la relación anterior por 10^{-24} y sustituimos el numero de Avogadro, se obtiene así la relación en donde el volumen esta dado en ($\frac{g}{\text{cm}^3}$)

$$D = \frac{1.66 * PA * Z}{v}$$

Ecuación 6

La relación para el cálculo de una celda unitaria de tipo monoclinica que es la utilizada para modelar nuestro material es:

$$V = abc * \text{sen}\beta$$

Ecuación 7

Las determinaciones de las densidades para los compuestos sintetizados en pastilla, se realizaron con una balanza marca Mettler Toledo. Este equipo utiliza el principio de Arquímedes para la determinación de la densidad. A la letra el principio enuncia:

"Un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo, recibe un empuje de abajo hacia arriba igual al peso del volumen del fluido que desaloja"^[7]

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X ocurre por un proceso de interferencia constructiva asociado al arreglo periódico de los átomos que es capaz de dispersar la onda, cumpliendo la ley de Bragg. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersa en todas direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ion que está dentro del camino del haz. La figura 6 muestra un arreglo periódico de dos planos de átomos A-A' y B-B', que poseen los mismos índices de Miller (h k l), separados por la distancia interplanar d_{hkl} . Suponiendo que un haz de rayos X de

longitud de onda λ , paralelo monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo θ , dos rayos de este haz (1 y 2) son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo θ de los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' ($SQ+QT$) es igual a un número entero n de longitudes de onda. Esta es la condición de difracción:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

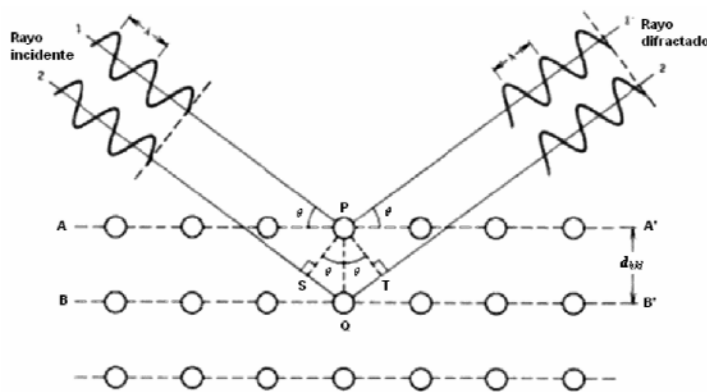


Figura 6: Ley de Bragg, difracción de rayos X por los planos A-A' y B-B'

W.L. Bragg visualizó la medición de planos cristalográficos utilizando difracción de rayos X en términos de las reflexiones utilizando la relación:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Ecuación 8

Ley de Bragg

Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas debe ser un múltiplo entero de longitud de onda. Para esto debe cumplirse la siguiente condición.

$$SQ + QT = (d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta) = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Cuando esta condición no se cumple, la interferencia es destructiva, y se presenta un mínimo en la difracción del haz de electrones, o se anula completamente.

2.3.2 Técnica de caracterización por difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, consiste en colocar en el difractómetro una muestra S, en un portamuestras en forma de placa, de manera que la rotación se lleve a cabo alrededor del eje O. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos X monocromático es generado en el punto T, y la intensidad del haz difractado se detecta por un contador C. La muestra, la fuente de rayos X y el contador son todos coplanares, como se muestra en la figura 7.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser girado alrededor del eje O; su posición angular en términos de 2θ se marca en una regla graduada. El contador y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo θ está acompañada por una rotación del contador de 2θ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.

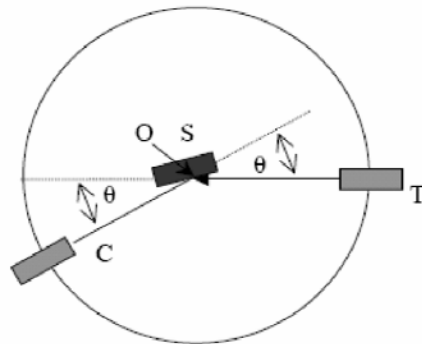


Figura 7: Esquema de un difractómetro de rayos X

El brazo se mueve a una velocidad angular constante y a la vez, el medidor envía los datos a la computadora y el software realiza la gráfica automáticamente, a partir de las intensidades de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de 2θ . Siendo θ el ángulo de difracción, determinado en los picos de mayor intensidad que resultan cuando las condiciones de difracción de Bragg se satisfacen por un grupo de planos cristalográficos.

Esta técnica es especialmente útil si se combina con el refinamiento Rietveld para la determinación del tamaño de cristal. Para un material policristalino constituido por cristales suficientemente grandes y libres de deformación, la teoría de difracción predice

que los picos de difracción estarán muy bien definidos, y en el caso ideal de un cristal perfecto su difractograma consistirá en líneas muy estrechas. En los experimentos reales se observan líneas semejantes a las graficas gaussianas cuyo ancho se debe a efectos combinados de un número de factores instrumentales y físicos. La forma y ancho de pico dependen del tamaño medio, o distribución de tamaños, y de las imperfecciones particulares que posee la red cristalina, de tal forma que mientras mayores sean estos efectos, mayor será la semianchura (el ancho en la parte media) del pico de difracción.

Para determinar este tamaño se utilizará la ecuación de Scherrer, obtenida a partir de la ley de Bragg y de la semianchura del pico:

$$D_{(hkl)} = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Ecuación 9

Ecuación de Scherrer

Donde D_{hkl} es el tamaño promedio de cristal medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl), λ la longitud de onda de la radiación X incidente, B la semianchura del pico a mitad de altura. La semianchura debe corregirse para tener en cuenta el efecto instrumental del aparato de medida. Puesto que la influencia de tamaños de cristal entre 100 y 200nm es despreciable, se suele seleccionar una sustancia estándar constituida de cristales mayores que los tamaños anteriores, para determinar el factor de corrección instrumental adecuado dado por la semianchura b de la sustancia estándar. Este parámetro de corrección b es la semianchura debido al aparato de medida y no está relacionado con la cristalinidad de la muestra. Suponiendo que β es la semianchura que depende exclusivamente del tamaño de cristal de la muestra, la relación entre estos parámetros está dada por la siguiente expresión: $\beta^2 = \beta^2 - b^2$

Por tanto la ecuación 9 se transforma en la ecuación 10 para obtener el tamaño promedio de cristal $D_{(hkl)}$

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

Ecuación 10

Tamaño de cristal

Donde K es la constante de Scherrer, al que generalmente se le asigna un valor de 0.9 para el caso de esferas y que depende tanto de la forma del cristal, como de la manera de determinar Θ , que es el ángulo de máxima intensidad del pico, en radianes ^[19].

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido

Esta técnica se utiliza para obtener imágenes de alta resolución de la morfología del material, estas imágenes se obtienen haciendo incidir un haz de electrones sobre la muestra. De acuerdo a la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como una onda, con una longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Se puede regular la velocidad de los electrones, esto es aprovechado por el microscopio para producir un haz de electrones cuya longitud de onda es del orden de los nanómetros, con lo que al interactuar con la muestra, alcanzan la resolución de este orden, aunque en la práctica no podemos esperar resoluciones mayores de, digamos, 5nm. La geometría de los componentes del microscopio electrónico es esencialmente la misma que el microscopio óptico. Si hacemos este comparativo. Una lente electrostática (cañón de electrones) provee la fuente de iluminación, y las lentes electromagnéticas modifican la trayectoria del haz de electrones para producir y proyectar la imagen de manera análoga al microscopio óptico.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios son lo que nos dan la información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. El funcionamiento del microscopio de barrido se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella.

Este proceso puede ser ilustrado con ayuda de la figura 7. Supóngase que tenemos una superficie la cual bombardeamos con electrones. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si repetimos la operación varias veces y

empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representara las características topográficas de la superficie de ésta. Por lo tanto, la imagen del monitor es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

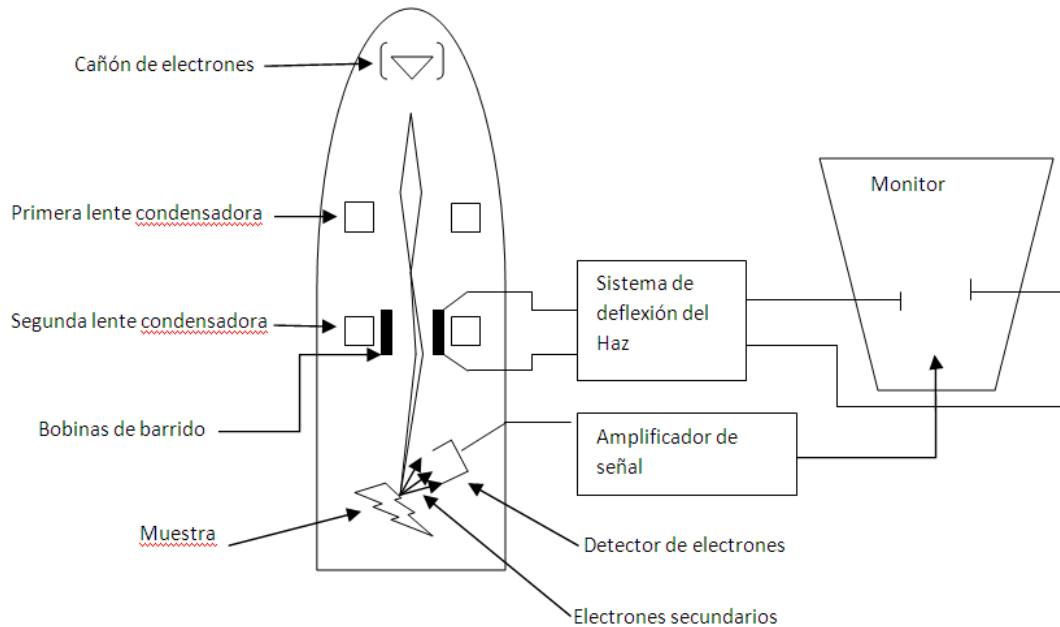


Figura 8 Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido

Las señales emitidas de la muestra provienen de distintas regiones, si por ejemplo, los electrones retrodispersados provienen de una región que se encuentra, a $0.5 \mu\text{m}$ por debajo de la superficie, los electrones secundarios solo logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra, por lo que la resolución obtenida con electrones secundarios es mucho mayor ^[20].

2.3.4 Medición de la conducción eléctrica

Esta metodología nos permite considerar cualitativamente, como se presenta la conductividad en nuestro material, el cual es un factor determinante para analizar la gráfica de permitividad eléctrica contra temperatura.

Las propiedades de conducción eléctrica en materiales cristalinos pueden describirse en base a modelos matemáticos, que han probado ser consistentes con los resultados experimentales.

La conductividad eléctrica en los materiales sólidos se debe principalmente a la migración a largo alcance, ya sea de electrones o iones, puesto que en la mayoría de los casos solo un tipo de portadores de carga predomina, los materiales pueden ser considerados como conductores iónicos o electrónicos; sin embargo, hay que tener presente que en algunos materiales ambos tipos de conducción, son apreciables en el mecanismo de conducción, unido a esto, muchas propiedades importantes de los sólidos, por ejemplo, su resistencia eléctrica y mecánica, se ven gobernadas por la presencia de ciertos tipos de defectos en la red, los cuales se pueden deber a impurezas sustitucionales o intersticiales.

Existen tres mecanismos por los que se pueden conducir electricidad en un sólido los cuales son: el movimiento de los iones, el movimiento de los electrones y el movimiento de los huecos (a la ausencia del electrón se le llama hueco), se puede producir un hueco en la estructura del cristal de una solución sólida de un enlace covalente, cuando un electrón se desprende del enlace se produce un estado vacante en la estructura cristalina, los huecos se producen también en los enlaces iónicos, cuando uno de estos enlaces se rompe, se produce entonces un electrón libre y por tanto un hueco.

Los conductores iónicos permiten el movimiento de iones principalmente, aunque a veces se producen también movimientos de electrones o de huecos, la conductividad iónica tiende a presentarse más fácilmente a temperaturas elevadas.

En si la conductividad σ está definida, tanto para conductores iónicos como electrónicos, como:

$$\sigma = \sum_i (n_i e_i \mu_i D)$$

Ecuación 11

Donde n_i es el número de portadores de carga, e_i su carga y μ_i su movilidad, la conductividad depende tanto de la temperatura como de las variables antes mencionadas [\[21\]](#).

2.3.5 Técnica de polarización

Cuando se somete un sistema a la acción de un campo eléctrico, E , existe la tendencia para las cargas positivas y negativas del interior del material (es decir, los núcleos, los electrones o los iones) a desplazarse relativamente entre sí, de forma que el sistema adquiera un momento dipolar eléctrico. Si despreciamos a la no linealidad podemos definir una susceptibilidad eléctrica χ_e mediante la relación:

$$P = \epsilon_0 \chi_e E$$

Polarización electrónica: Es el efecto más sencillo que tiene lugar cuando actúa un campo eléctrico sobre un átomo individual. En ausencia del campo, el núcleo positivamente cargado y la nube negativa de electrones están dispuestos de manera simétrica entre sí y el átomo no tiene momento dipolar. Cuando se aplica un campo E el núcleo y los electrones se desplazan entre sí. Y el átomo adquiere un momento dipolar p , que supondremos proporcional a E , de manera que podemos escribir:

$$p = \alpha E$$

Donde α es la polarizabilidad del átomo. A esto se le llama polarización eléctrica o inducida y es operativa en todos los materiales dieléctricos.

Polarización iónica: En materiales dieléctricos con enlace químico de tipo iónico, los iones tienden a separarse bajo la acción de un campo eléctrico, estableciéndose la polarización iónica. El campo obliga a alargarse a los enlaces entre los iones lo que repercute en el momento de la molécula, a esto se le denomina polarización molecular o iónica.

Todos estos mecanismos dan lugar a la polarización proporcional al campo que actúa sobre los iones. Los principales problemas en la teoría de dieléctricos son:

1. Obtener la relación entre la constante dieléctrica, que es una cantidad macroscópica, y el momento dipolar, que es microscópico.
2. Tener la capacidad de realizar un cálculo teórico de la polarización, α para determinados átomos que concuerde con lo que muestra la experimentación ^[22].

2.4 Mediciones ferroeléctricas

La polarización eléctrica es el parámetro principal para la caracterización de materiales ferroeléctricos, de aquí se obtiene el valor de campo eléctrico al que tiene que ser sometida la muestra para su polarización. Usualmente, este parámetro es deducido de las gráficas de los ciclos de histéresis, que se obtienen a partir del cambio de polarización respecto al campo eléctrico aplicado, lo que hace el circuito es aplicar un potencial a la muestra y medir la carga que fluye desde y hacia los electrodos del material ferroeléctrico estudiado.

Se elaboran celdas que tienen dos electrodos idénticos colocados en caras opuestas de la muestra en cilindro circular utilizando plata coloidal configurando la muestra como electrodo/muestra/electrodo como se muestra en la figura 9. Para evaluar las mediciones del comportamiento de un material al aplicar un estímulo eléctrico

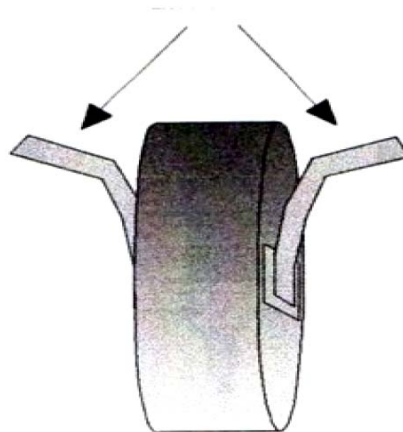


Figura 9: Pastilla con electrodos

2.5 Mediciones piezoeléctricas

Las mediciones de las propiedades electromecánicas de los cerámicos piezoeléctricos resultan de la interacción de las propiedades mecánicas y eléctricas del material, que son únicas y específicas; las deformaciones de los cerámicos piezoeléctricos son percibidas por cambios en las dimensiones físicas como resultado de la aplicación de un campo eléctrico variable sobre un disco o placa polarizada. Para los cerámicos es esencial que

se conozca la dirección de la polaridad original y la dirección del campo aplicado (indicada por los electrodos) en orden de predecir el movimiento en el material; cuando consideramos un cambio dimensional como resultado de la influencia del campo eléctrico, es muy importante considerar el signo (+ o -) del campo aplicado en relación al signo de la polarización original; si el signo del campo aplicado es del mismo signo que el campo original, ocurre la expansión en esa dirección y ocurre lo contrario en la dirección ortogonal; Cuando el signo del campo aplicado es negativo con respecto al campo original, la placa toma deformaciones opuestas.

En la figura 10 se muestra un ejemplo de las deformaciones que ocurren en las placas. En la figura a, el grosor de la expansión o contracción en la placa ocurre cuando el campo eléctrico es alternativamente positivo o negativo, en vista de que la deformación opuesta (contracción o expansión) toma lugar simultáneamente en las dimensiones laterales de la placa. En el caso de la figura b, todas las dimensiones laterales del disco delgado son equivalentes y así el disco se expande y contrae en la dirección del cuerpo concurrentemente produciendo cambios dimensionales radiales [\[11\]](#).

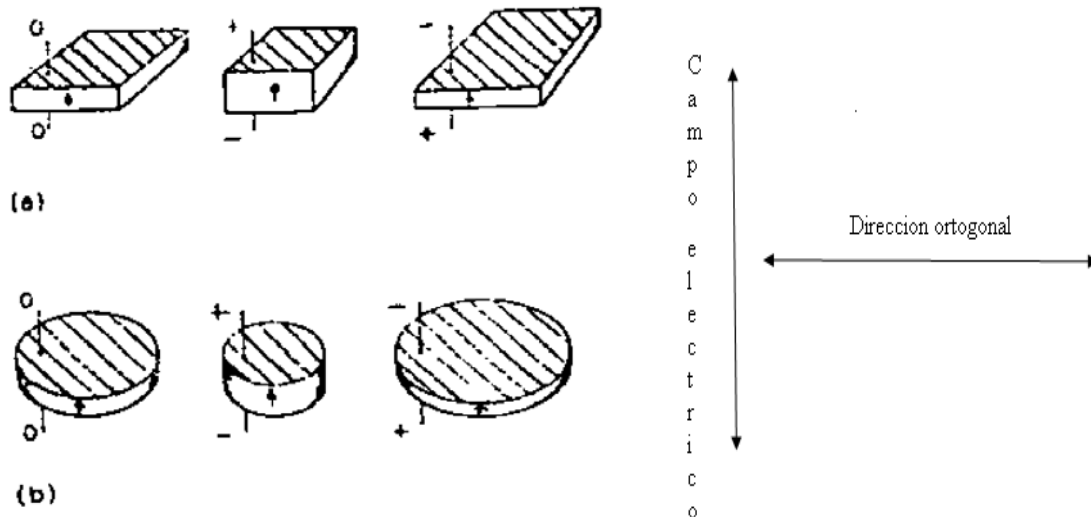


Figura 10: Deformaciones típicas de un material piezoeléctrico

2.5.1 Espectroscopia de impedancias

La espectroscopia de impedancias se emplea en la caracterización de materiales monocristalinos, policristalinos y amorfos aplicando campos eléctricos alternos en el

intervalo de 100 a 10^7 Hz. Con esta técnica se puede determinar tanto propiedades globales, como contribuciones separadas que provengan de diferentes regiones del material, analizando la respuesta del interior o de la frontera de grano, o de la interfaz electrodo-muestra. Con esto, se estudian los procesos de polarización microscópicos (respuesta global). Particularmente en los sólidos policristalinos, las propiedades de transporte se ven fuertemente afectadas por la microestructura y el espectro de impedancia generalmente incluye características que se relacionan con esta, a partir de un modelo idealizado de componentes eléctricos discretos, utilizando para esto un circuito equivalente que represente los procesos físicos que ocurren y relacionándola con la respuesta del elemento microestructural que la produce [\[23\]\[24\]](#).

2.5.2 Transición de fase

Cuando un cristal, de una sola fase, sufre una transición ocurre un cambio en su estructura cristalina. En un cambio de fase ocurrirán desplazamientos de los elementos estructurales, lo cual, generalmente, afecta la simetría de los cristales. Si las distorsiones suceden de manera continua, digamos suavemente, la transición de fase es de segundo orden. Mientras que en una transición de primer orden las posiciones atómicas cambian de manera brusca. En este último caso las transiciones van acompañadas de cambios discontinuos en el volumen y en la entropía del sistema [\[25\]](#).

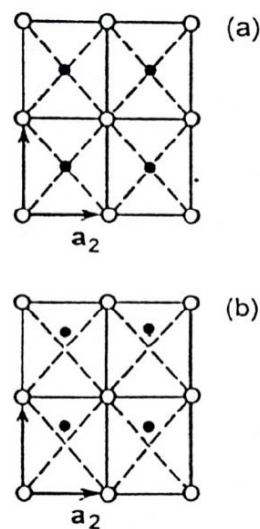


Figura 11 Una transformación de alta a baja simetría

En la figura 11a se muestran los átomos en el centro formando una alta simetría. En la figura 11b se ilustra el corrimiento "brusco" de los átomos del centro de las celdas hacia arriba, disminuyendo la simetría.

Los grupos de simetría involucrados en una transición de fase de segundo orden exhiben una cierta "continuidad" al ocurrir la transformación, esto es, si tenemos inicialmente la fase de alta temperatura y esta fase también es la de alta simetría, al disminuir la temperatura la fase inicial pierde, paulatinamente, algún elemento de simetría, cambiando hacia una fase de menor simetría, aunque no lejana a la original. Es decir, el grupo puntual cambia hacia un subgrupo de la simetría de alta temperatura. Por supuesto que la pérdida de elementos de simetría también se da en las transiciones de primer orden. En la figura 11 se puede ver que cuando hay un corrimiento de átomos se pierde la simetría de espejo, (figura 11b), que había en el eje horizontal, de la parte media, (figura 11a).

Las transiciones de fase de segundo orden son atractivas para las aplicaciones en la industria electrónica y la tecnología ya que esta clase de transiciones con frecuencia van acompañadas por el surgimiento de un nuevo parámetro de carácter físico en el material que la sufre. Es evidente que este es el caso de la ferroelectricidad, el ferromagnetismo o la superfluidez. Las transiciones de segundo orden van acompañadas por anomalías en varias de sus propiedades físicas. Generalmente se manifiestan en una dependencia inusual, produciendo valores no esperados de parámetros propios del cristal, como la capacidad calorífica, el módulo elástico, la constante dieléctrica, el coeficiente de expansión térmica, etc., cerca de T_C .

Se conoce como parámetro de orden, de una transición de fase, a la variable o variables, que provocan inestabilidad estructural y también promueven la transición de fase, cuando los coeficientes que los afectan se hacen tender a cero. En transiciones ferroeléctricas el parámetro de orden es la polarización \mathbf{P} . Este es el parámetro característico en las propiedades físicas de un material ferroeléctrico. En una transición ferroeléctrica típica la polarización disminuye suavemente a partir del valor de saturación, pero la disminución de \mathbf{P} es más rápida al acercarse a T_C , se considera que el parámetro \mathbf{P} tiende a cero cuando $T \rightarrow T_C$ ^[25]

El dispositivo útil para nuestro análisis, es conocido como capacitor de placas paralelas, por definición, la capacitancia está dada por $C = \frac{q}{V}$ donde q es la carga entre las placas y V la diferencia de potencial aplicada. Entre las placas del dispositivo no hay nada. Si queremos modificar el valor de C tenemos que introducir entre las placas algún material dieléctrico que produzca ese efecto. Si el valor de C aumenta al introducir el material, manteniendo q constante, significa que V estará disminuyendo y eso implica que el campo eléctrico E, entre las placas debe ser menor que sin el material. En este caso E disminuye porque en la superficie del dieléctrico se induce una capa de carga que neutraliza parcialmente la carga q en las placas del condensador. El campo E puede ser dependiente del tiempo, como fue utilizado en este trabajo.

Aunque es posible calcular el valor de C, en realidad el parámetro que se maneja en la literatura es la permitividad, generalmente denotada por ϵ . Más aun, se puede decir que el parámetro más importante de un dieléctrico es precisamente ϵ , o un equivalente, la permitividad relativa, también conocida como constante dieléctrica. El parámetro ϵ puede calcularse a través de C, ya que son proporcionales, pero también está relacionado con la polarización P, que es el parámetro que se obtiene de sumar todos los momentos dipolares que surgen por la acción del campo E, entonces $P \propto E$. De aquí encontramos que ϵ depende solamente de las propiedades del material entre placas.

Los materiales ferroeléctricos tienen como característica más notable que su curva de permitividad relativa aumenta bruscamente en un intervalo de temperatura determinado como lo muestra la figura 11. La permitividad es un parámetro ferroeléctrico por excelencia, esta es la huella digital de los materiales ferroeléctricos. El máximo de la curva esta en T_c .

Como sabemos la constante dieléctrica (ϵ) mide la capacidad de polarización de un medio en presencia de un campo externo. Por encima de la temperatura de transición ferro-paraeléctrica, la constante dieléctrica, sigue la siguiente expresión:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - \chi = \frac{C}{(T - T_c)}$$

Ecuación 12

Donde ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío ($8.85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2}$), C la constante de Curie, y T_c la temperatura de transición de fase expresada en $^{\circ}C$. La polarización y, por lo tanto, la constante dieléctrica, presenta una variación característica de la transición de fase.

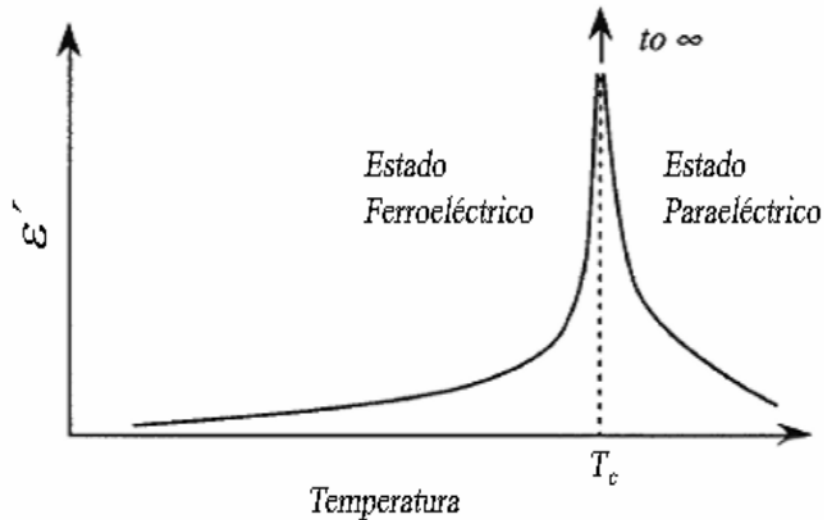


Figura 12: Determinación de la temperatura de transición de fase ferro-para eléctrica, en la grafica de permitividad en función de la temperatura

Como se observa el máximo en la constante dieléctrica corresponde con la transformación de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica.

Los materiales ferroeléctricos muestran una gran constante dieléctrica a una temperatura crítica que corresponde a la transición de fase estructural. Por encima de esta temperatura el material pierde sus características ferroeléctricas, es decir, ya no presenta polarización espontánea y se transforma en paraeléctrica^{[15][31]}.

A continuación presentamos la temperatura de transición ferro-paraeléctrica (T_c) para los sistemas que conforman la base de nuestras soluciones sólidas:

| Compuesto | T_c ($^{\circ}C$) |
|-----------|-----------------------|
| KNbO3 | 366 |
| NaNbO3 | 427 |
| KNN | 400 |

Tabla 3 Temperatura de transición ferro-paraeléctrica de los compuestos base

3

Métodos experimentales

3.1 Síntesis en estado sólido

La técnica utilizada para la síntesis fue la reacción en estado sólido, los precursores fueron el óxido de niobio, Nb_2O_5 , al 99.99%, carbonato de sodio, NaCO_3 , al 99.99%, carbonato de potasio, KCO_3 , al 99.99% y óxido de europio Eu_2O_3 al 99.98% todos de Sigma-Aldrich.

Debido a que los carbonatos son altamente higroscópicos se deshidrataron a 200°C durante 4 horas, se retiraron del horno, después se mezclaron de todos los precursores en un mortero de Agatha en acetona y moliendo y mezclando con el pistilo del mortero durante 40 minutos aproximadamente hasta que el solvente se evaporó totalmente. Posteriormente se colocó el polvo en un molino de bolas durante 24 horas, utilizando alcohol etílico como disolvente y esferas sólidas de óxido de circonio de diámetro entre 1.1 y 1.4mm, con esta molienda se consiguió un tamaño de partícula más pequeño y homogéneo, además se mejoró el mezclado de los precursores. Finalmente, la mezcla se colocó en un horno de calentamiento por resistencias eléctricas y la síntesis se llevo a cabo en crisoles de alta alúmina donde el polvo resultante fue calcinado a 800°C durante cuatro horas y molido nuevamente por 12 horas para eliminar los cúmulos que se forman durante la calcinación, obteniendo finalmente la solución sólida en forma de polvo blanco con textura similar a la del talco^[32].

3.2 Sinterización

Con el polvo obtenido, se conformaron pastillas de 13 mm de diámetro y 1.3mm de espesor por prensado uniaxial a 81 MPa, una vez conformadas las pastillas estas se sintetizaron en un horno de microondas marca CEM, modelo MAS 700 902151, con

potencia de 2300 W, con un magnetrón de 450 MHz de frecuencia, se aplicaron diferentes tratamientos térmicos para cada una.

3.3 Medición de la densidad

La densidad del sólido se determinó por el método de Arquímedes; El sólido se pesó una vez en aire y luego sumergido en el agua. A partir de estas dos pesadas se pueden determinar la densidad de la muestra de acuerdo a la relación.

$$\rho = \left[\left(\frac{A}{A - B} \right) \times (\rho_l - \rho_a) \right] + \rho_a$$

Ecuación 13

Donde:

ρ = Densidad de la muestra ($\frac{g}{cm^3}$)

ρ_l = Densidad del líquido auxiliar ($\frac{g}{cm^3}$)

ρ_a = Densidad del aire ($\frac{0.0012g}{cm^3}$)

A = Peso de la muestra en aire (g)

B = Peso de la muestra en agua (g)

La densidad de las pastillas sinterizadas se midió con referencia a la densidad del agua desionizada y en condiciones normales de presión y temperatura, después estos valores fueron comparados con los calculados utilizando el software Topas© el cual toma como precedente al material sin dopar (KNN).

3.4 Estudio de la morfología

Se obtuvieron imágenes con el microscopio electrónico de barrido JEOL© JSM-7600F FEG-SEM operado a 200kV, el cual no requirió que las muestras fueran recubiertas con alguna película conductora por lo que la preparación de los polvos y de pastillas se limitó a fijarlo en cinta de carbón especial para este fin.

En el caso de las pastillas, estas fueron colocadas sin que la superficie recibiera manipulación con lo que se puede observar el crecimiento natural del grano.

3.5 Mediciones ferroeléctricas

Los electrodos se colocan aplicando una capa de pintura de plata coloidal y fijándola con tratamiento térmico a 200°C durante media hora para eliminar el coloide y fijar los electrodos, como se muestra en la figura 9 del apartado 2.4.

La medición se realizó a las pastillas con los electrodos colocados, uniendo estos electrodos con los electrodos del portamuestras del equipo, se hizo un barrido de 400 a 1900V por milímetro de espesor de muestra, los resultados presentados ilustran que los materiales sintetizados presentan ciclos de histéresis definidos, en los ciclos saturados obtenidos a temperatura ambiente para las tres soluciones sólidas, el número máximo de puntos para la curva de histéresis es de 500 puntos, con una velocidad de adquisición de datos (tiempo entre dos puntos de la histéresis) de 10ms/paso. Con esta metodología se determinaron los valores de polarización, saturación, polarización remanente y campo coercitivo.

3.6 Mediciones piezoeléctricas

A las pastillas con los electrodos de plata, se les sometió a un campo eléctrico de corriente continua de 40kV/cm, durante 30 min, en un baño de aceite de silicona a 100°C con el fin de polarizar el material y determinar las constantes piezoeléctricas: factor de acoplamiento electromecánico, k_p , d_{31} y d_{33} ^[26].

El equipo utilizado para determinar k_p y d_{31} es Agilent 4294A. La muestra se coloca entre dos electrodos prácticamente libres de presión y las medidas se obtienen por impedancia. Para determinar el coeficiente piezoeléctrico d_{33} se utilizó un equipo YE2730A d33 METER de la marca APC International, Ltd. Este equipo aplica una presión alterna de baja frecuencia tanto a la muestra como a un estándar suministrado por el proveedor cuyo d_{33} es conocido, y recoge la información de la carga eléctrica acumulada en estos dos materiales.

3.7 Medición de transición de fase

Para determinar la temperatura de transición de fase nos apoyamos en las gráficas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura. Donde se pueden localizar zonas donde ϵ permanece constante y otras en las que aumenta bruscamente con la temperatura. Este comportamiento es clásico de un material ferroeléctrico cuando se acerca a su temperatura de transición, la permitividad aumenta repentinamente cuando se acerca a su T_c y cae bruscamente después de haber transitado por el cambio ferro-paraeléctrico. Estas gráficas se obtienen colocando la muestra en la mufla donde hemos instalado electrodos de platino para transmitir la respuesta eléctrica, el control de temperatura se hizo con el controlador de la mufla y un termopar colocado cerca de la muestra para efectos de corrección, se permitió la estabilización de la temperatura entre cada medición por un periodo de 10 minutos, en el intervalo de temperatura ambiente (aprox. 22°C) a 500°C .

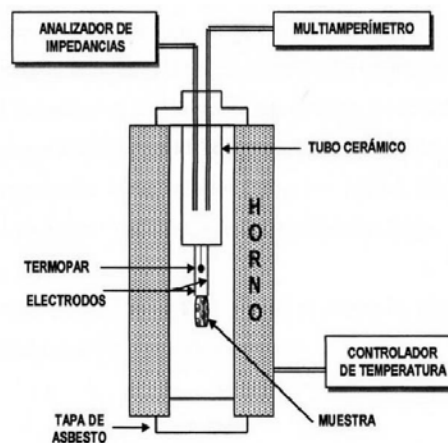


Figura 13: Esquema modular de arreglo experimental utilizado para medición de permitividad dieléctrica en función de la temperatura

El intervalo de frecuencias utilizado fue de 4.64 Hz a 10GHz, el equipo realiza 96 lecturas, el sistema utilizado para efectuar las mediciones CA a temperatura fija comprende un analizador de impedancias Agilent 4294a, y los datos se obtienen en software Excel para su posterior análisis.

4

Resultados y discusión

4.1 Resultados de la síntesis y sinterización.

En el presente capítulo se enlistan los resultados obtenidos en la presente investigación los cuales son principalmente difractogramas de rayos X, micrográficas de microscopía electrónica de barrido, gráficas de histéresis ferroeléctrica y mediciones de parámetros piezoeléctricos.

En la Tabla 4 se muestran los diferentes tratamientos térmicos realizados para cada material. Asimismo fue notorio el cambio de color del material de blanco antes de la sinterización a verde claro translucido una vez sinterizado, indicando una buena sinterización y la presencia del niobato de sodio-potasio.

| Solución sólida | Temperatura de síntesis (°C) | Tiempo Síntesis (min) | Temperatura de Sinterización (°C) | Tiempo Sinterización (min) |
|--|------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 800 | 240 | 1120 | 120 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 800 | 240 | 1135 | 150 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 800 | 240 | 1135 | 150 |

Tabla 4: Temperaturas y tiempos de sinterización para el material

En la tabla 4 se puede observar que el tiempo y el tratamiento térmico para la síntesis es el mismo para los tres especímenes de la solución sólida.

Sin embargo, para la sinterización, la temperatura y el tiempo son factores críticos, la temperatura permite una tolerancia de $\pm 5^\circ\text{C}$ y para el tiempo ± 10 minutos. De la tabla

4 podemos ver que la temperatura y tiempo de sinterización varía respecto al porcentaje de europio, requiriendo mayor tiempo y temperatura las soluciones sólidas con 0.8% y 1.0% mol de europio.

4.2 Resultados de la densificación de pastillas

Las pastillas presentaron una densificación arriba del 96% como se muestra en la tabla 5:

| Solución sólida | Densidad calculada (g/cm ³) | Densidad experimental (g/cm ³) | Densificación* (%) |
|--|---|--|--------------------|
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 4.52 | 4.33 | 96 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 4.50 | 4.46 | 99 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 4.50 | 4.50 | 99 |

Tabla 5: Cálculo de la densidad del material dopado

***Densidad del material dopado comparada con la densidad del material puro y cristalino**

De los especímenes sinterizados se observó que son materiales frágiles que presentan un alto riesgo de fractura súbita, de la misma forma que se presenta en el KNN, esto debido a que al ir enfriando el material, su estructura cristalina va perdiendo simetría y se incrementa la tensión interna durante el reacondicionamiento de los átomos.

4.3 Refinamiento de la estructura del KNN dopado con Eu al 0.5, 0.8 y

1%mol.

El refinamiento de los parámetros se realizó a partir de modelar el cristal de KNN como una estructura tipo perovskita, con un sistema monoclinico, $Pm^{[27]}$, los parámetros obtenidos a partir del refinamiento utilizando la estructura monoclinica, pueden ser transformados a los parámetros de la estructura ortorrómbica^{[2][30]}, sin embargo, para

este estudio, es más conveniente conservar y analizar los parámetros de la estructura monoclinica, ya que las variaciones que estos presentan son representativos de la transformación que sufre la estructura cristalina, y nos permite modelar la influencia del Eu^{3+} y las consecuentes deformaciones en los octaedros. ^{[2][3][27]}.

Se realizó el cálculo del factor t, para conocer que tan práctico resulta en la práctica para la comprensión del sistema cristalino presente en el material.

A continuación se presenta el factor t calculado para las soluciones sólidas sintetizadas, tanto para el caso real, como en el supuesto en el que el europio ingresara con una valencia de +2.

| Solución sólida | Dopaje con Eu^{2+} | Dopaje con Eu^{3+} | Sistema cristalino |
|--|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| $\text{K}_{0.4925}\text{Na}_{0.4925}\text{Eu}_{0.005}\text{NbO}_3$ | 1.0044 | 1.0048 | Romboédrico |
| $\text{K}_{0.488}\text{Na}_{0.488}\text{Eu}_{0.008}\text{NbO}_3$ | 1.0009 | 1.0011 | Romboédrico |
| $\text{K}_{0.485}\text{Na}_{0.485}\text{Eu}_{0.01}\text{NbO}_3$ | 0.9985 | 0.9993 | Ortorrómico |

Tabla 6 Factor de tolerancia t calculado para las soluciones sólidas obtenidas

De los valores obtenidos, se observa que la solución sólida evoluciona de un sistema romboédrico, hacia un sistema ortorrómico al aumentar el dopaje, es decir de mayor a menor simetría, lo que es un indicativo de la distorsión de la estructura y el aumento en la tensión interna del material; sin embargo, el cambio del valor en el factor t no es tan significativo como para estipular un sistema cristalino con toda seguridad, aún tomando en cuenta las consideraciones descritas en el apartado 2.11, debido a que un cambio en el sistema cristalino conlleva cambios en las posiciones atómicas, y este modelo no prevé una situación como en nuestro caso, donde los sitios de sodio y potasio ocupan posiciones cristalográficas equivalentes, con el consabido cambio en las interacciones atómicas que repercuten en la conformación y propiedades presentes en el material, presentándose esta limitación en el modelado.

Asimismo al comparar lo que ocurriría si el Eu substituyera al sodio y/o potasio con una carga de +2, vemos que la estructura se distorsionaría más rápidamente hacia un sistema ortorrómico, en todo caso el factor t no cambia significativamente, por lo que su utilidad es solo como un indicativo del sistema cristalino de las soluciones sólidas.

El análisis se hizo para los tres especímenes de las soluciones sólidas obtenidas en polvo y a las pastillas sinterizadas. Los valores de parámetros estructurales fueron refinados utilizando el software Topas[®], con el método Rietveld, donde se modela el difractograma experimental partiendo del grupo espacial del KNN; que en nuestro caso es Pm, resultando en una gráfica de perfiles Lorentzianos muy parecida al difractograma experimental, permitiendo conocer, tamaño de cristal, microdeformaciones y densidad.

Cristalografía inicial

| | |
|-------------------|--|
| Grupo espacial: | Pm |
| Parámetros de red | $a \approx 4.01 \text{ \AA}$ $b \approx 3.95 \text{ \AA}$ $c \approx 3.99 \text{ \AA}$ |
| Ángulos | $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \approx 90^\circ$ |

| átomo | x | y | z | ocupación |
|-------|---------------|-----|---------------|-----------|
| Na | ≈ 0.5 | 0.5 | ≈ 0.5 | 0.5 |
| K | ≈ 0.5 | 0.5 | ≈ 0.5 | 0.5 |
| Nb | ≈ 0 | 0 | ≈ 0 | 1 |
| O1 | ≈ 0 | 0.5 | ≈ 0 | 1 |
| O2 | ≈ 0.5 | 0 | ≈ 0 | 1 |
| O3 | ≈ 0 | 0 | ≈ 0.5 | 1 |

Tabla 7: Posiciones de los átomos de la base ^[10]

El símbolo \approx indica que este parámetro es refinable.

Regiones excluidas: 0° - 12° , 105° - 180°

Tipo de perfil empleado: Sumatoria de perfiles Lorentzianos

4.3.1 Muestras en polvo

Los difractogramas y su modelado con el software Topas© para muestras policristalinas en polvo se muestran en las Figuras 14, 15 y 16.

El equipo que se utilizó es con el que se cuenta en el Instituto de Investigación en Materiales para muestras policristalinas en polvo, marca Bruker, modelo D8 Advance AXS, con detector Vantec, monocromador de Ge (III), fuente de radiación de cobre cuya longitud de onda es de 1.540562Å , el intervalo del difractograma es de 12° a 105° en 2θ , con un paso de $0.016^\circ/\text{min}$, con una duración total de 10 horas. Posteriormente, los difractogramas obtenidos fueron analizados en el software Topas©, donde se refinaron los parámetros de la celda unitaria, con el método Rietveld.

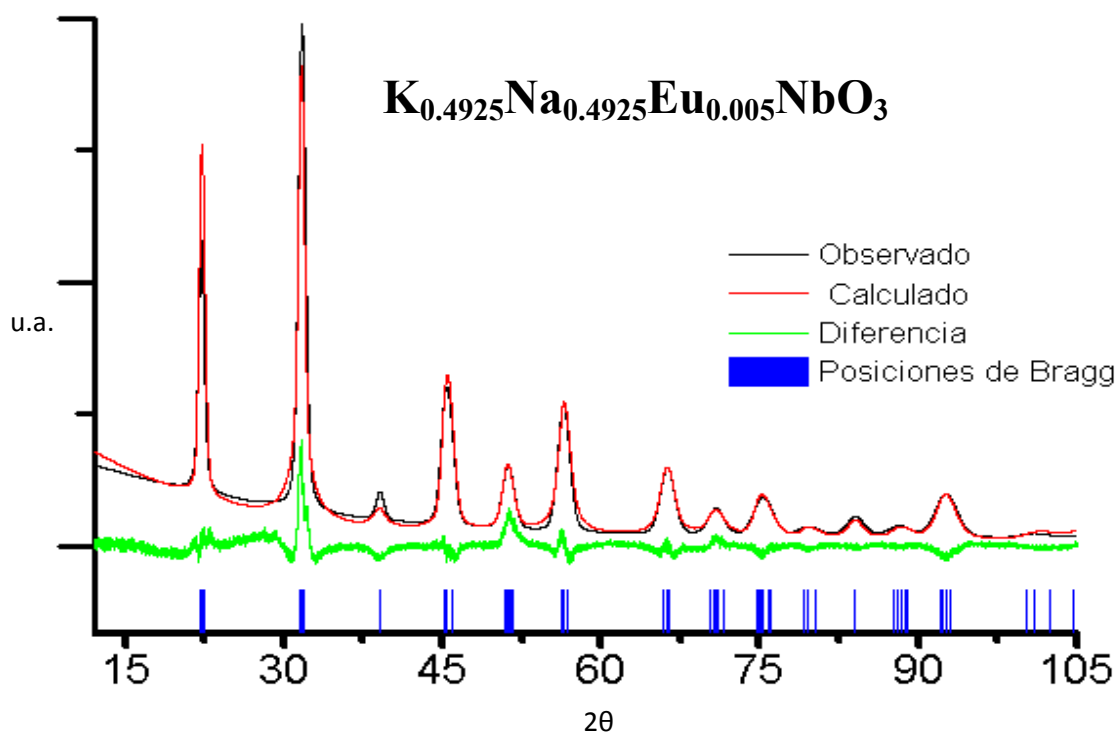
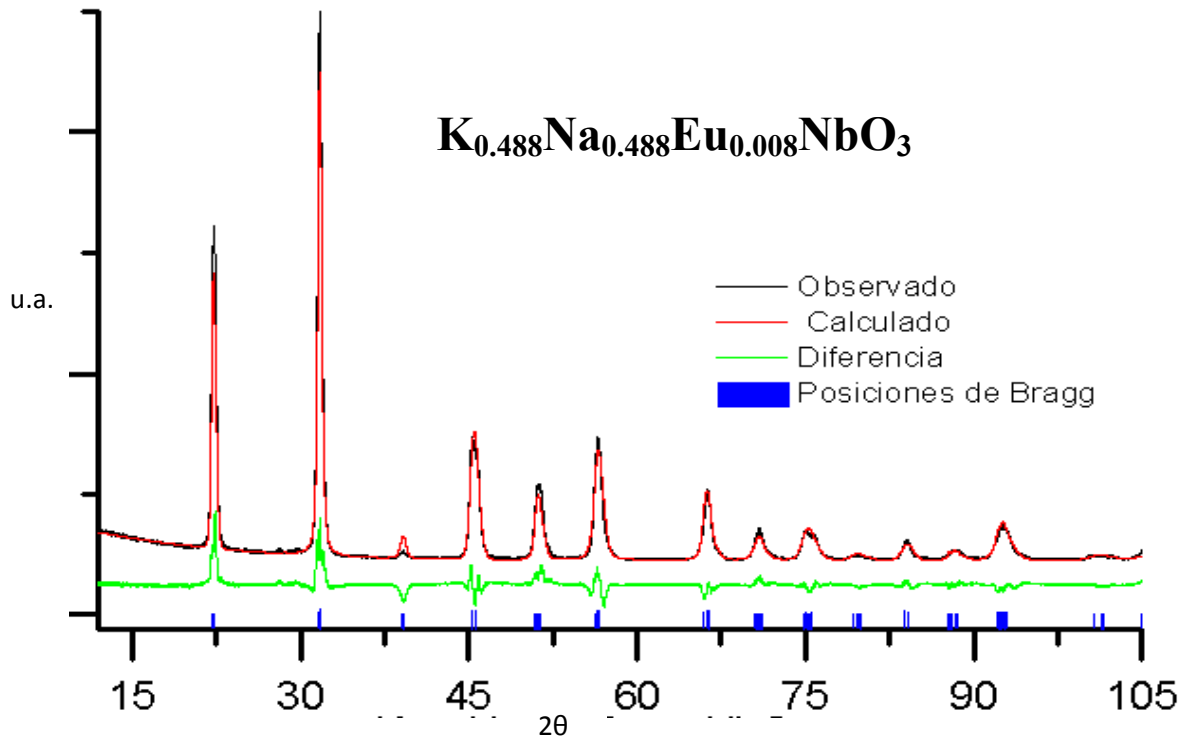
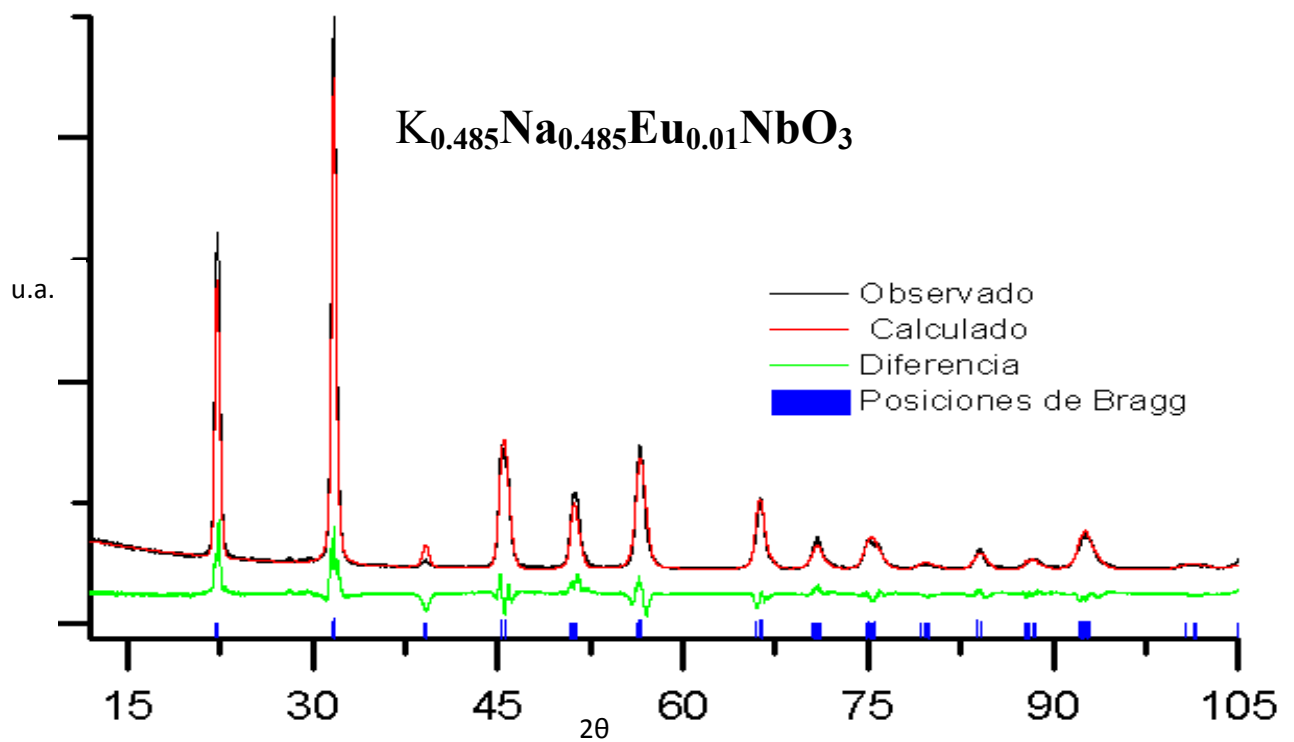


Figura 14 Refinamiento del espécimen en polvo $\text{K}_{0.4925}\text{Na}_{0.4925}\text{Eu}\text{NbO}_3$

Figura 15 Refinamiento del espécimen en polvo $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ Figura 16 Refinamiento del espécimen en polvo $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$

| Solución sólida | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | Volumen (Å ³) | Densidad calculada (g/cm ³) |
|--|----------|----------|----------|----------------|------------------------------|---|
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 3.96 | 3.99 | 4.00 | 90.07 | 63.30 | 4.50 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 3.97 | 3.97 | 4.00 | 90.29 | 63.36 | 4.49 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 3.97 | 3.97 | 3.99 | 90.34 | 63.19 | 4.50 |

Tabla 8: Resultados del refinamiento Solución sólida policristalina en polvo

| Solución sólida | Corrimiento cero (°) | Residuo |
|--|-------------------------|---------|
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 0.194 | 12.343 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | -0.010 | 17.125 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | -0.044 | 18.828 |

Tabla 9: Desviación del difractograma real respecto al calculado para los difractogramas de la muestra en polvo

De la forma y el ancho de los picos podemos deducir que el tamaño del cristal se encuentra alrededor de los 100nm de tamaño, lo que es confirmado posteriormente en el refinamiento, las reflexiones corresponden a las de la perovskita y muestran un material muy bien estructurado. Además es muy poco el ruido del difractograma, por lo que

podemos decir que en esta etapa se obtiene la fase pura y que a partir de esto es la adecuada para el estudio de la relación estructura-propiedades.

4.3.2 Muestras sinterizadas

Los difractogramas y su modelado con el software Topas© para muestras policristalinas en pastilla se muestran en las Figuras 17, 18 y 19.

En el caso de pastillas sinterizadas podemos deducir que el tamaño de cristal es mucho mayor, de algunas micras, lo que también se puede corroborar con el modelado de Topas©, las reflexiones permanecen y los picos se definen y se desdoblan quedando al descubierto una estructura mejor definida, es decir el crecimiento del cristal es coherente y de esto se espera que la forma de los cristales se aproxime a la estructura propuesta para el refinamiento.

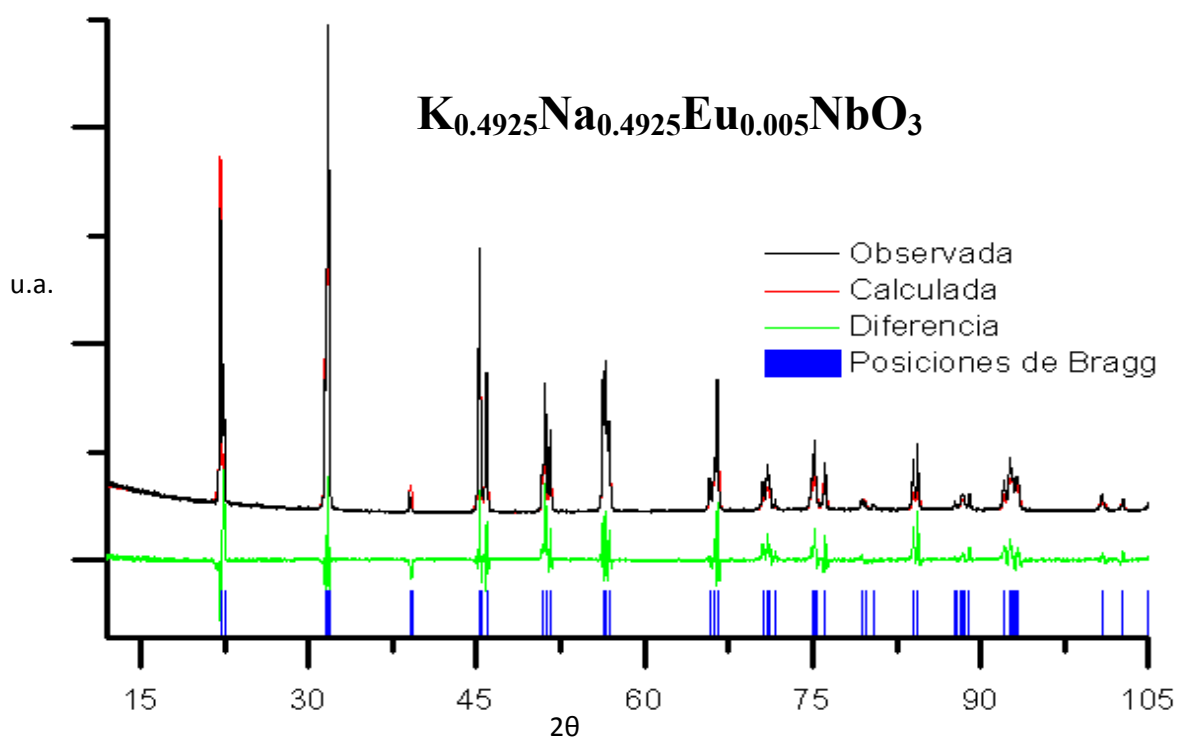
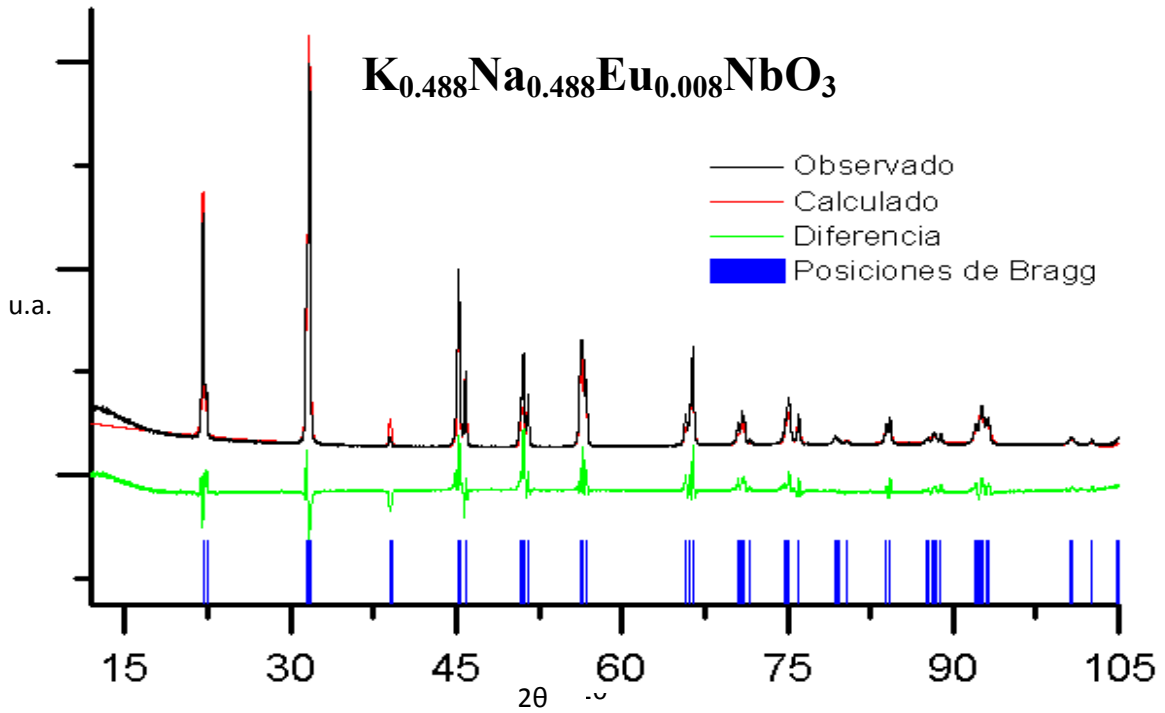
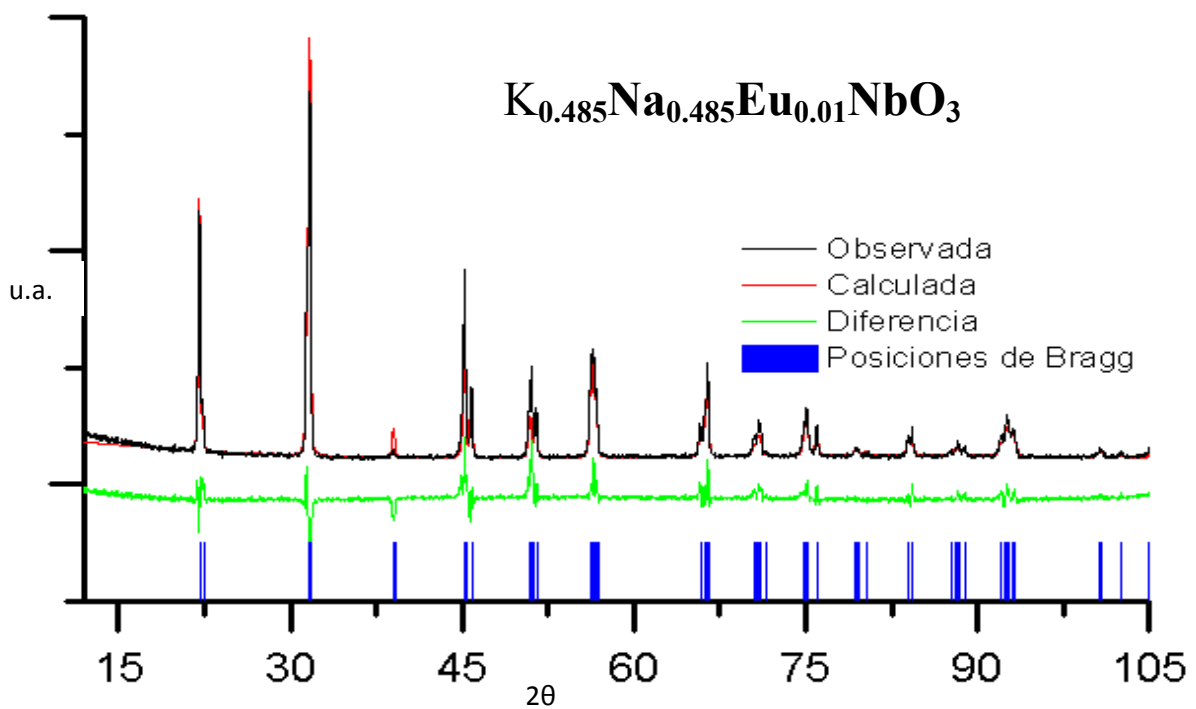


Figura 17 Refinamiento del espécimen sinterizado $\text{K}_{0.4925}\text{Na}_{0.4925}\text{Eu}_{0.005}\text{NbO}_3$

Figura 18 Refinamiento del espécimen sinterizado $\text{K}_{0.488}\text{Na}_{0.488}\text{Eu}_{0.008}\text{NbO}_3$ Figura 19 Refinamiento del espécimen sinterizado $\text{K}_{0.485}\text{Na}_{0.485}\text{Eu}_{0.01}\text{NbO}_3$

| Solución sólida | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | Volumen (Å ³) | Densidad calculada |
|--|----------|----------|----------|----------------|------------------------------|-----------------------|
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 3.998 | 3.948 | 3.994 | 90.31 | 63.062 | 4.52 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 4.005 | 3.951 | 3.999 | 89.77 | 63.312 | 4.50 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 4.003 | 3.951 | 3.998 | 89.77 | 63.24 | 4.50 |

Tabla 10: Comparativo de los parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld para las muestras sinterizadas

| Solución sólida | Corrimiento cero (°) | Residuo |
|--|-------------------------|---------|
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 0.201 | 12.496 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 0.184 | 15.334 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 0.309 | 12.495 |

Tabla 11: Desviación del difractograma real respecto al calculado para las muestras sinterizadas

4.4 Resultados del estudio morfológico

La Figura 20a muestra la micrografía en polvo para el dopaje con 0.005 % mol. De ella se observan cristales cúbicos de aproximadamente 100 nm, en la Figura 20b se tiene la micrografía correspondiente al 0.008 % mol de dopante, en esta se presenta una morfología heterogénea, ya que se tienen cubos y el comienzo de la formación de esferas, mientras que en la Figura 20c se muestra el dopante con 0.01 % mol. La morfología en esta muestra es muy irregular y el tamaño de los granos varía entre 10 y 30 nm, es decir, en proporciones de 1:3 o una variación del 300% con respecto al tamaño mostrado por las proporciones de dopajes menores (0.005 y 0.008 % mol).

Las imágenes obtenidas para las pastillas sinterizadas mostraron que en la superficie los cristales crecen en forma cubica, para el dopaje con 0.005 % mol (Fig.21a) las aristas y los vértices de los cubos son redondeados, mientras que para el dopaje con 0.008 % mol (Fig.21b) y 0.01 % mol (Fig.21c) las aristas están bien definidas en un ángulo de 90° ; el tamaño promedio de cristal es de 1 micra para el dopaje con 0.005mol y 0.008mol, mientras que al 0.001mol el tamaño promedio es de solo 100nm.

El europio propició diferencias morfológicas desde la síntesis, en las micrografías obtenidas del polvo se observan diferentes tamaños y formas para cada una de las soluciones sólidas, lo que presumiblemente repercutió a su vez en diferencias marcadas en el crecimiento de cristales durante la sinterización. Las micrografías muestran un tamaño de grano muy acorde con lo descrito en la literatura [\[28\]](#) para los dopajes de 0.5 y 0.8% mol y un crecimiento anormal en el dopaje al 1% mol ya que los cristales presentan menos simetría en su formación y son de tamaño de aproximadamente 10 veces menor que el de los otros dopantes, este menor tamaño promovió que los granos que se presentan en el sinterizado también fueran mucho menores, aproximadamente 100 veces de menor tamaño [\[29\]](#), aunque la forma de estos cristales tenga una geometría cúbica bien definida

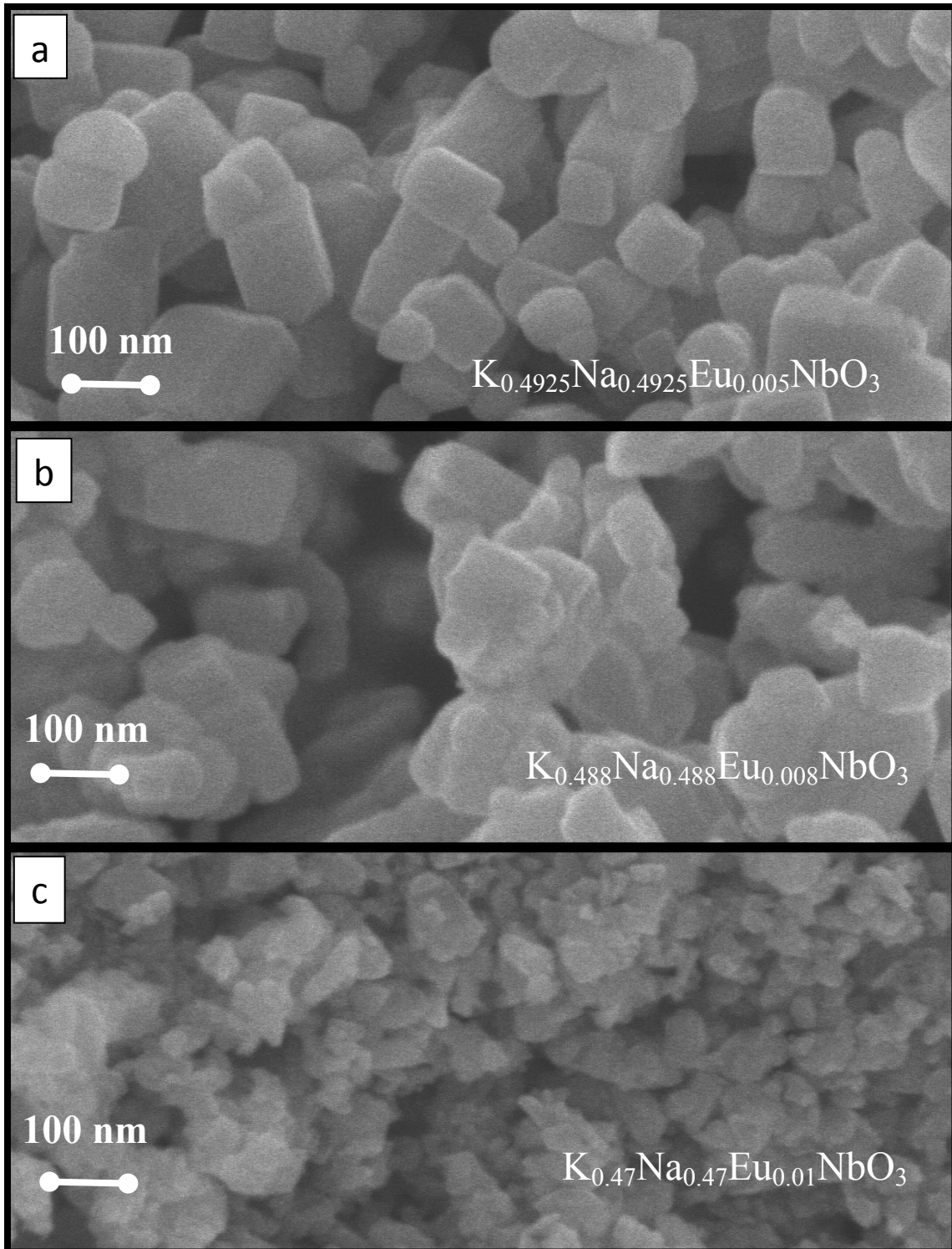


Figura 20 Micrografías de muestras en polvo para los tres especímenes de las soluciones sólidas. a) $\text{K}_{0.4925}\text{Na}_{0.4925}\text{Eu}_{0.005}\text{NbO}_3$, b) $\text{K}_{0.488}\text{Na}_{0.488}\text{Eu}_{0.008}\text{NbO}_3$ y c) $\text{K}_{0.485}\text{Na}_{0.485}\text{Eu}_{0.01}\text{NbO}_3$

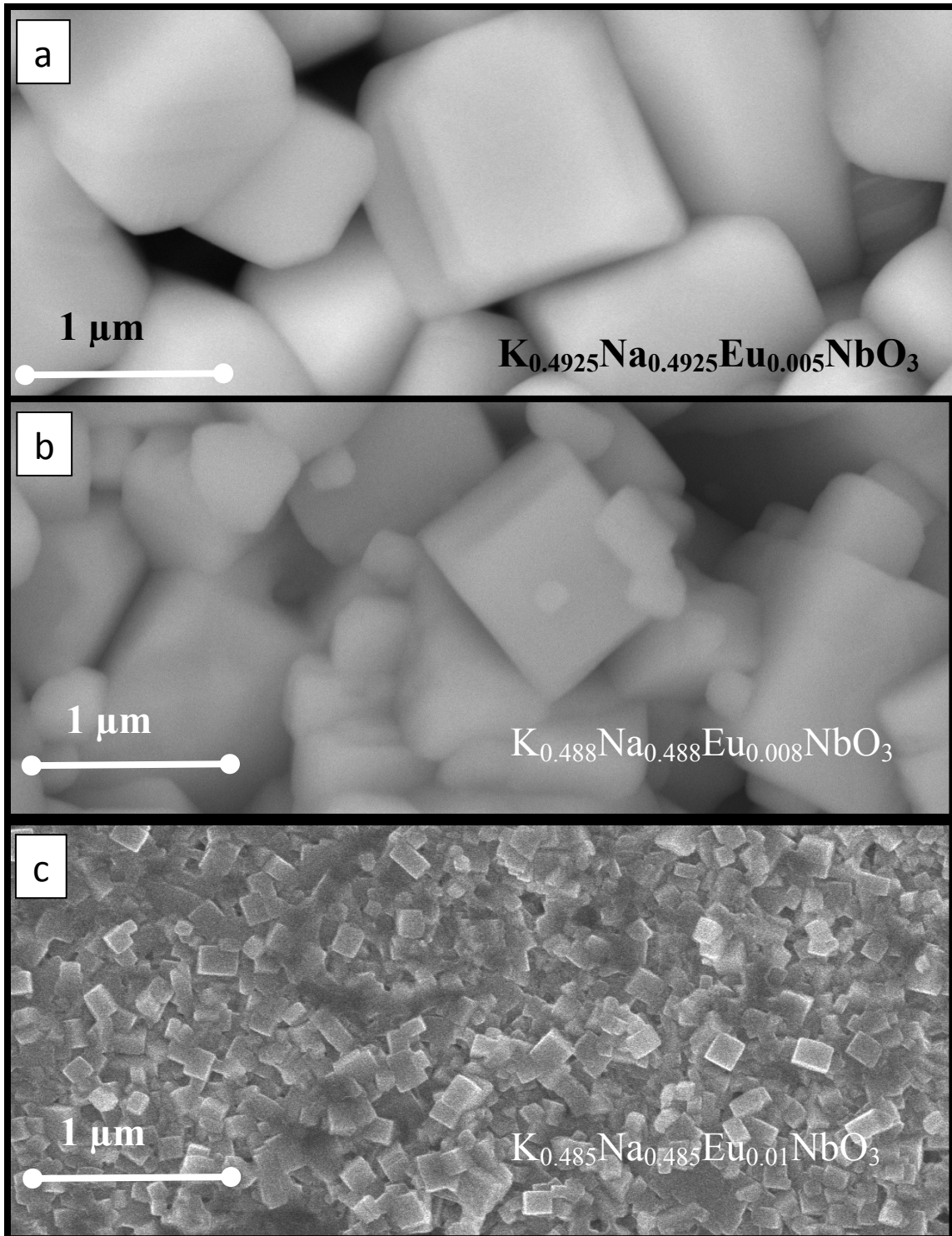


Figura 21 Micrografías de muestras sinterizadas para los tres especímenes de las soluciones sólidas. a) $\text{K}_{0.4925}\text{Na}_{0.4925}\text{Eu}_{0.005}\text{NbO}_3$, b) $\text{K}_{0.488}\text{Na}_{0.488}\text{Eu}_{0.008}\text{NbO}_3$ y c) $\text{K}_{0.485}\text{Na}_{0.485}\text{Eu}_{0.01}\text{NbO}_3$

4.5 Gráficas de histéresis ferroeléctricas

De estas gráficas se obtuvieron directamente los valores de polarización remanente y campo coercitivo. En la Tabla 12 mostramos los voltajes usados para obtener los ciclos, por arriba o debajo de estos valores las gráficas de histéresis se deforman a causa de los fenómenos de conductividad eléctrica y no es posible determinar los valores característicos de la ferroelectricidad.

| Solución sólida | Voltaje menor aplicado (V) | Voltaje mayor aplicado (V) |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 1400 | 1700 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 1100 | 1900 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 1100 | 1900 |

Tabla 12: Voltajes aplicados a las soluciones sólidas que generaron gráficas coherentes de histéresis eléctrica

| Solución sólida | Máximo campo coercitivo (kV/cm) | Máxima polarización de saturación ($\mu C/cm^2$) | Máxima polarización remanente ($\mu C/cm^2$) |
|--|------------------------------------|---|---|
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 5.86 | 23.54 | 20.36 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 6.31 | 26.73 | 24.52 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 6.56 | 28.86 | 26.62 |

Tabla 13: Valores máximos de ferroelectricidad

De las medidas realizadas, en la Tabla 13 se muestran los campos coercitivos máximos y las polarizaciones remanentes máximas alcanzadas para cada solución sólida,

observándose los valores más bajos en el dopaje a 0.005 %mol, que podríamos pensar como consecuencia de su mayor capacidad conductora respecto a los otros dos dopajes, además de presentarse polarización en un intervalo menor de voltajes aplicado, lo que nos indica que su polarización es debida principalmente por el campo, antes que consecuencia de conmutación de dominios.

En las figuras 22, 23 y 24 se muestran la evolución de los ciclos de histéresis para diferentes valores máximos de campo aplicado a cada una de las soluciones sólidas. Al aumentar la intensidad del campo se observa claramente la inclinación de los ciclos que conduce a la saturación.

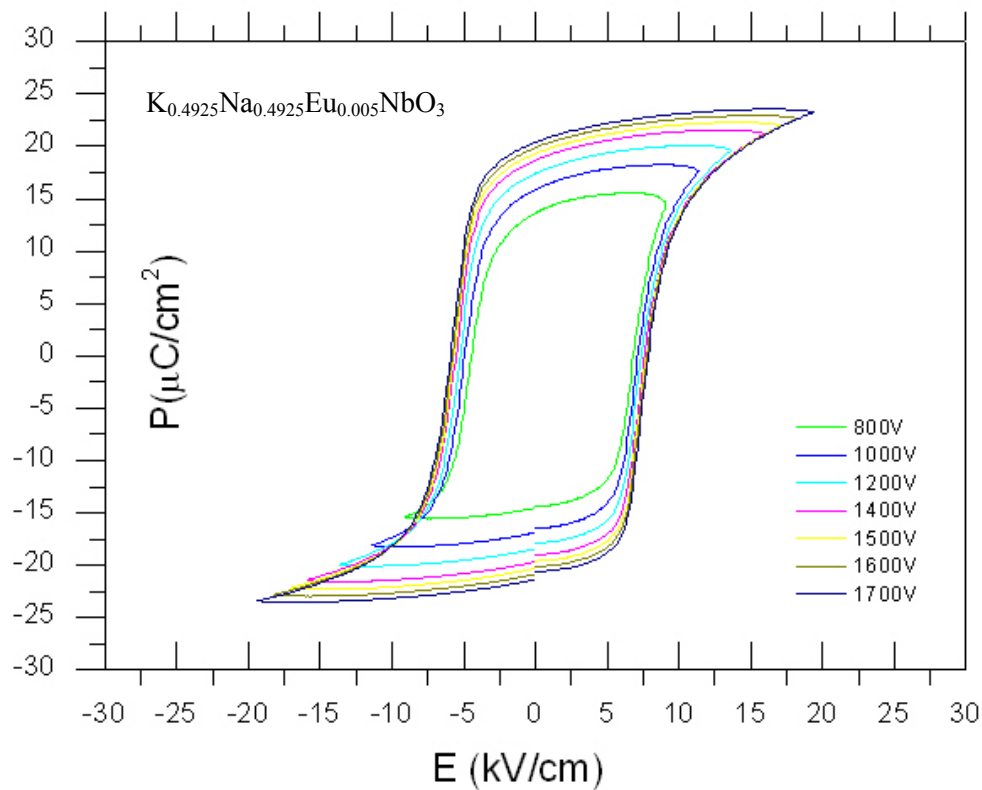


Figura 22 Evolución del ciclo de histéresis para la muestra sinterizada $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$

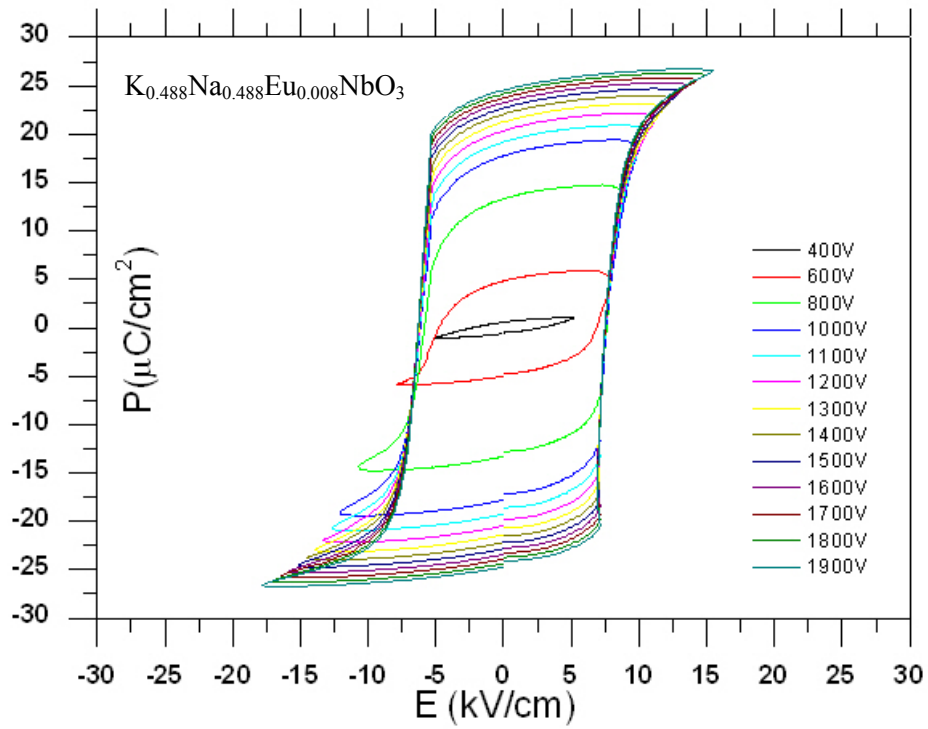


Figura 23 Evolución del ciclo de histéresis para la muestra sinterizada $\text{K}_{0.488}\text{Na}_{0.488}\text{Eu}_{0.008}\text{NbO}_3$

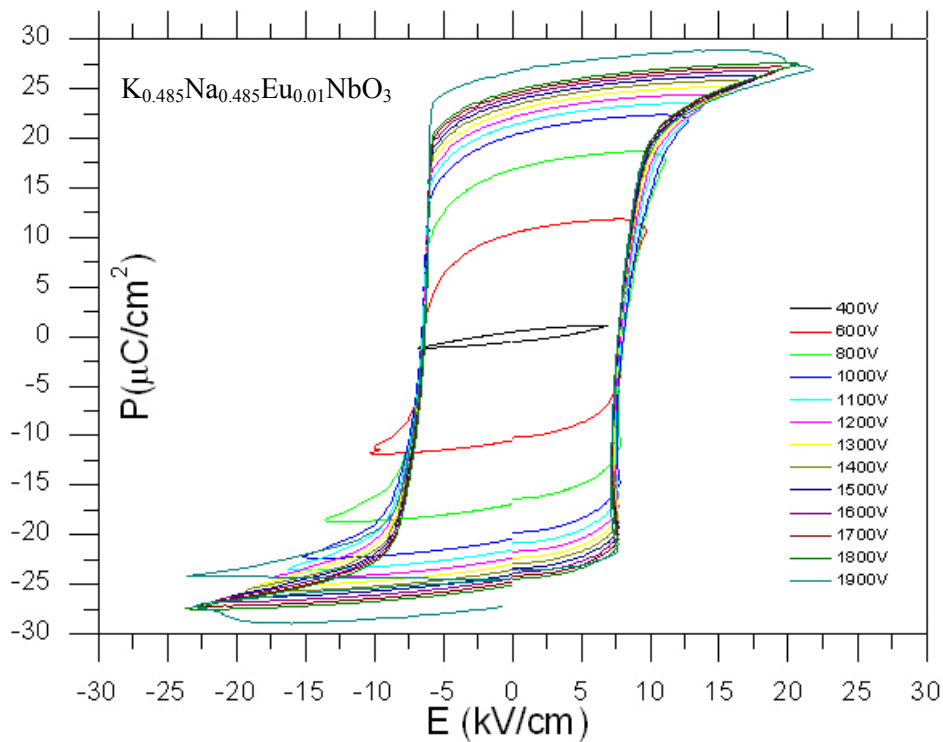


Figura 24 Evolución del ciclo de histéresis para la muestra sinterizada $\text{K}_{0.485}\text{Na}_{0.485}\text{Eu}_{0.01}\text{NbO}_3$

4.6 Gráficas comparativas de histéresis eléctrica.

Para poder visualizar la capacidad de polarización de las muestras, se realizaron las gráficas comparativos con el ciclo de histéresis para las tres soluciones sólidas aplicando el mismo voltaje En las figuras 25, 26, 27 y 28 podemos observar que el menor dopaje también muestra ciclos de histéresis mas redondos, es decir, la polarización respecto al campo aplicado se presenta de forma paulatina lo que nos indica que sus dipolos no se orientan tan fácilmente y no es sino hasta 1700V que su ciclo de histéresis muestra una polarización espontanea.

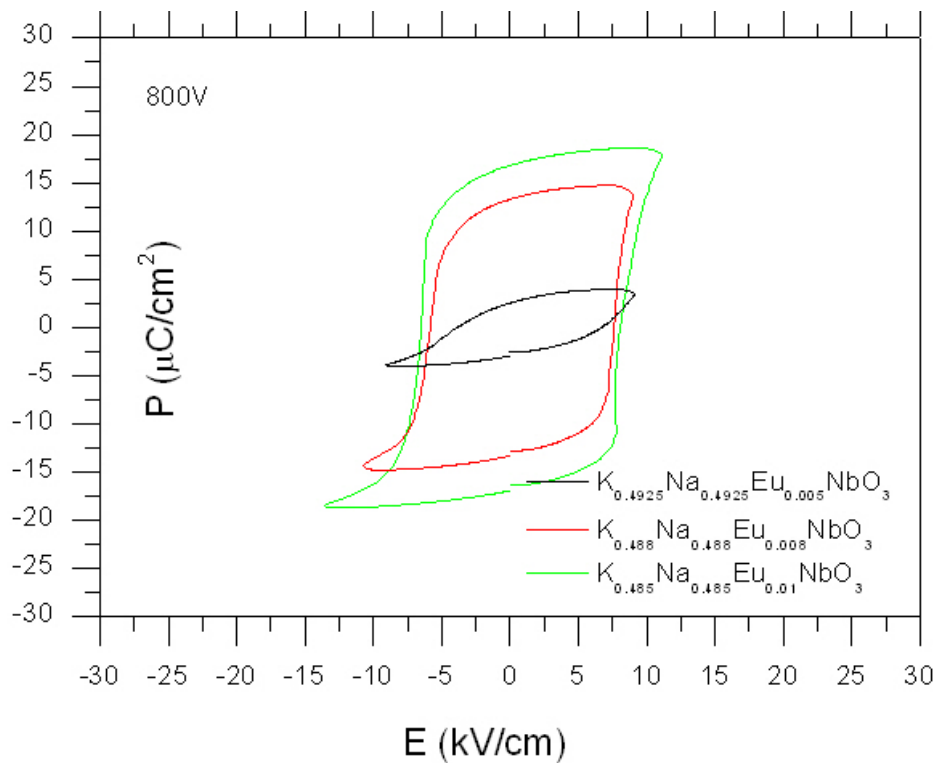


Figura 25 Gráfica comparativa de la evolución de los ciclos de histéresis a 800V para los tres especímenes sinterizados

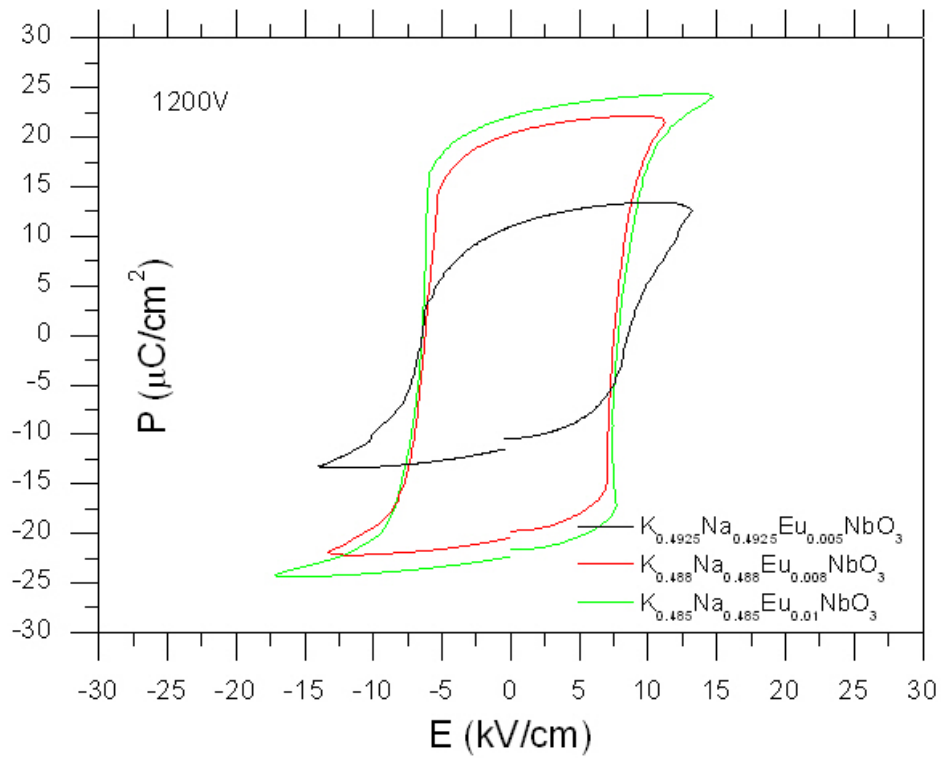


Figura 26 Gráfica comparativa de la evolución de los ciclos de histéresis a 1200V para los tres especímenes sinterizados

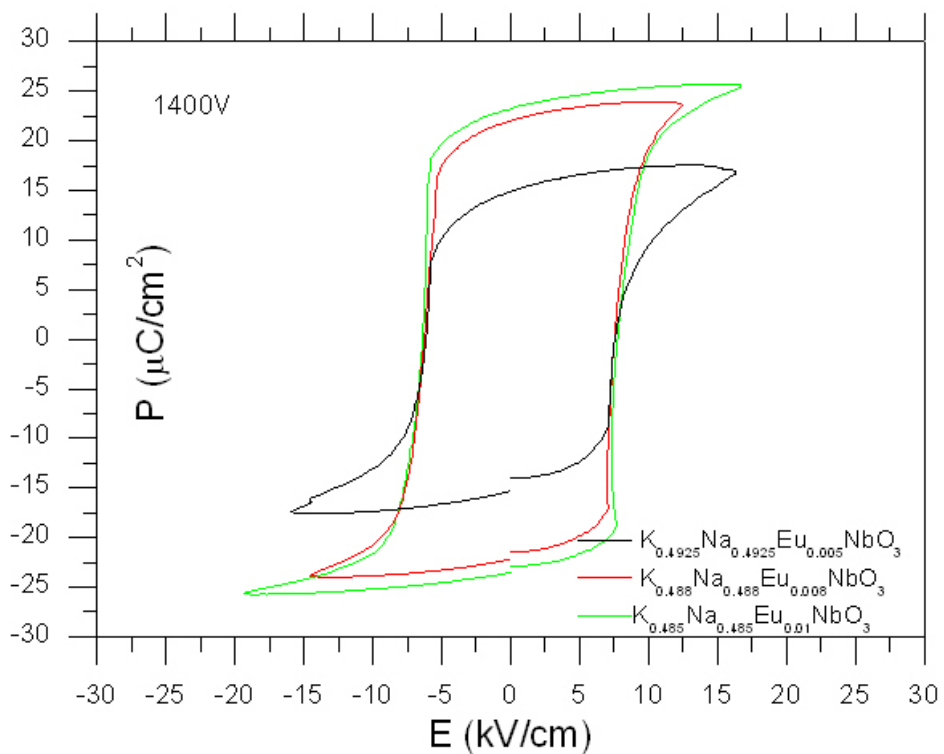


Figura 27 Gráfica comparativa de la evolución de los ciclos de histéresis a 1400V para los tres especímenes sinterizados

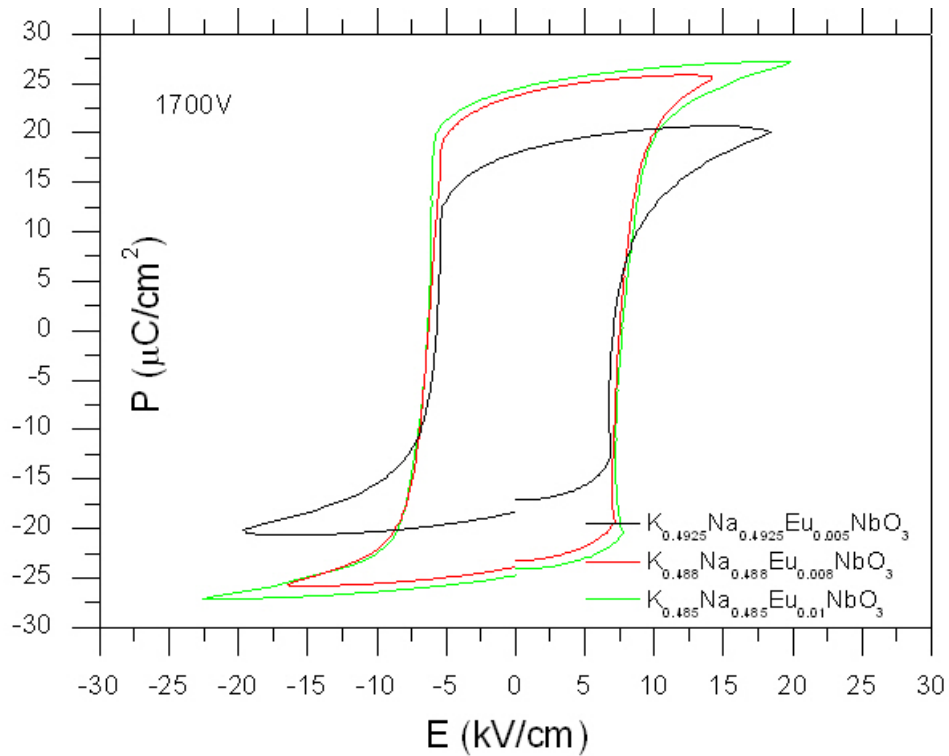


Figura 28 Gráfica comparativa de la evolución de los ciclos de histéresis a 1700V para los tres especímenes sinterizados

4.7 Resultado de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura

A continuación se presentan los cambios ocurridos en las temperaturas de transición de los especímenes estudiados respecto al compuesto puro.

| Solución sólida | Temperatura primera transición (°C) | Temperatura segunda transición (°C) |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| KNN | 200 | 420 |
| $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$ | 195 | 410 |
| $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ | 170 | 385 |
| $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ | 230 | 409 |

Tabla 14 Comparativo de la temperatura de primera y segunda transición para el KNN puro y las tres soluciones sólidas

Las transiciones para el KNN sin dopar se verifican a la temperatura de 200°C transitando de la fase monoclinica a la tetragonal y a la temperatura de 420°C ^[31] ^[33] para la transición de tetragonal a cúbica, esta última de carácter paraeléctrico. En el caso de los especímenes caracterizados podemos observar en las gráficas que este comportamiento se modifica, para todos los dopajes, lo que corrobora la modificación en la estructura cristalina.

Verificamos que el comportamiento de las graficas obtenidas para los tres especímenes es similar al del compuesto puro, es decir, se percibe un leve aumento en los valores de la permitividad, cerca de la primera transición, a lo que sigue un intervalo en que permanece constante y posteriormente se verifica la transición ferro-paraeléctrica con un incremento abrupto en el valor, una vez rebasada la segunda transición, el valor de ϵ permanece constante y hasta declina un poco en un pequeño intervalo y posteriormente se incrementa; no obstante esta irregularidad respecto al comportamiento del compuesto puro, podemos identificar la temperatura a la que ocurren tanto la primera como la segunda transición si realizamos la gráfica de la derivada de ϵ , la cual nos muestra los máximos locales, que es donde ocurre la transición.

Este comportamiento del crecimiento continuo de la permitividad después de transición de segundo orden sin que se confirme la disminución brusca de esta como es un comportamiento anormal de los ferroeléctricos, y se debe al aumento en la conductividad, lo que muestra la presencia de vacancias generadas en el proceso de sinterización y aumenta con el dopaje, esto se verifica con los valores que se incrementan rápidamente en el límite de solubilidad en 0.01 % mol de europio.

En las graficas se marca la transición de ortorrómbica a tetragonal con la primer línea de izquierda a derecha, 195° para el dopaje con 0.5%mol, 170° para 0.8%mol y 230 para 1%mol, la transición de tetragonal a cubica o transición ferro-paraeléctrica (T_c) se marca con la primera línea de derecha a izquierda, 410° , 385° y 409° para los dopajes a 0.5, 0.8 y 1.0% mol, respectivamente.

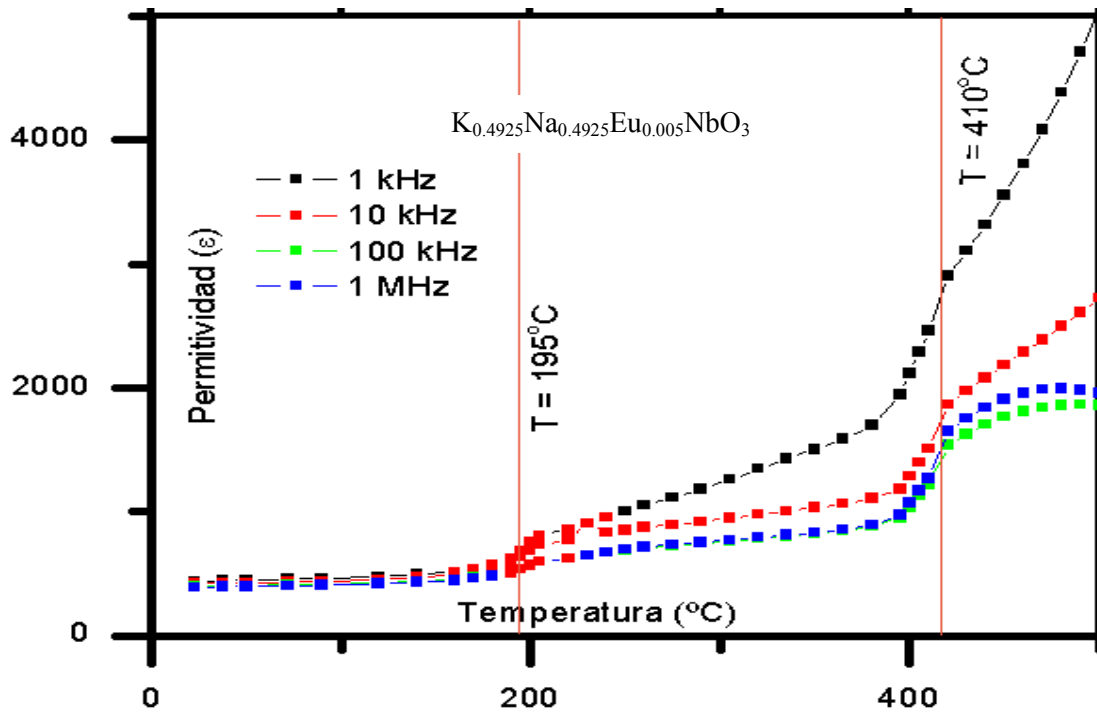


Figura 29 Gráfica de la permitividad en función de la temperatura para la solución sólida $\text{K}_{0.4925}\text{Na}_{0.4925}\text{Eu}_{0.005}\text{NbO}_3$ a diferentes frecuencias

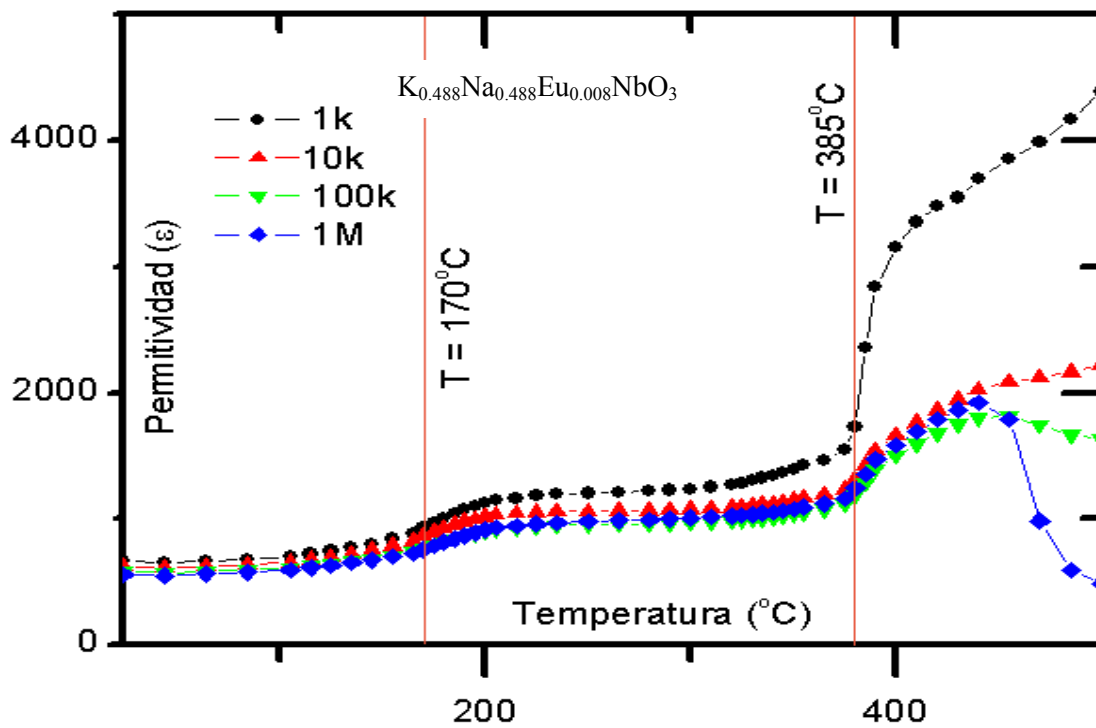


Figura 30 Gráfica de la permitividad en función de la temperatura para la solución sólida $\text{K}_{0.488}\text{Na}_{0.488}\text{Eu}_{0.008}\text{NbO}_3$ a diferentes frecuencias

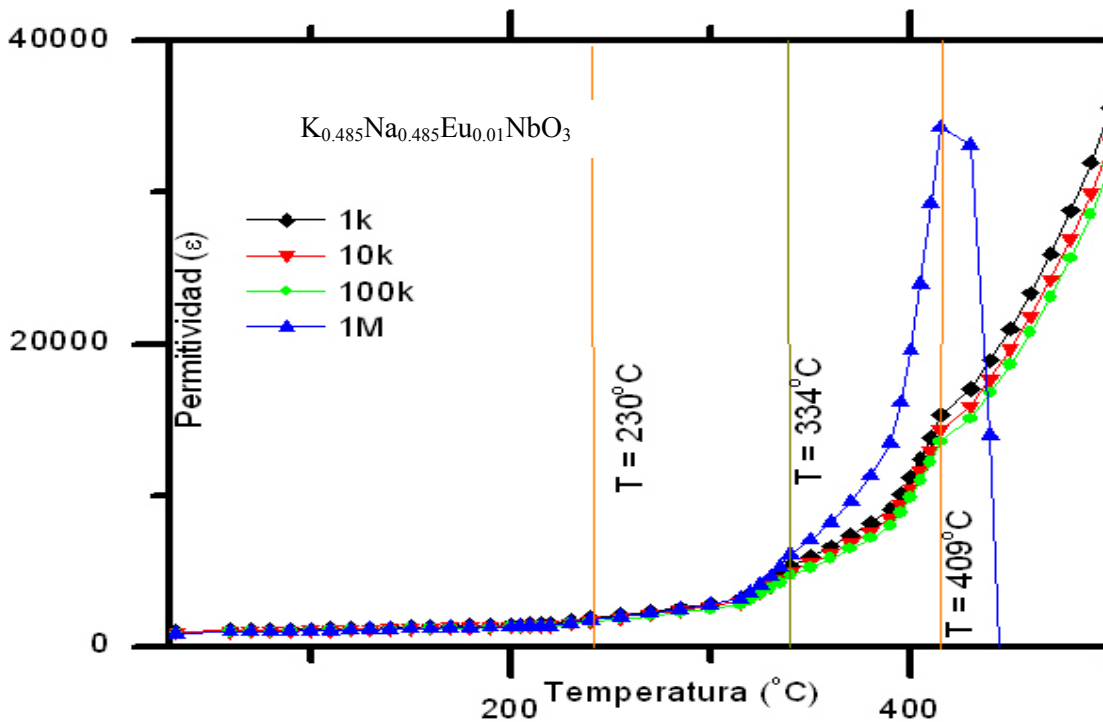


Figura 31 Gráfica de la permitividad en función de la temperatura para la solución sólida $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ a diferentes frecuencias

La existencia de vacancias en el material permite que coexistan fenómenos electrónicos difíciles de separar y dificultan la caracterización electrónica, sin embargo, como se predice en base al aumento en la deformación de la celda unitaria, la temperatura de transición de fase baja en los tres especímenes de la solución sólida y se pueden distinguir ciertos rasgos característicos de los especímenes, podemos apreciar que la primera transición no es tan “marcada”, es decir, la inflexión no es tan pronunciada y la curva evoluciona más suavemente durante la primera transición de ortorrómbica a tetragonal; durante la fase tetragonal, los valores de la permitividad permanecen constantes respecto al dopaje anterior, lo que nos lleva a pensar que las deformaciones debidas al Eu^{3+} , le confieren cierta estabilidad a esta fase; Sin embargo, la transición ferro-paraeléctrica presenta un comportamiento perfectamente diferenciable para cada frecuencia. Si a las temperaturas mayores a T_c , hacemos un comparativo a cada una de las frecuencias, podemos observar lo siguiente:

A 1 kHz, la permitividad crece abruptamente para los tres especímenes, y también los factores que permiten la conductividad, es decir factores iónicos, (como lo mencionamos anteriormente, son los iones los que tienen una menor capacidad de reaccionar ante un cambio en la dirección del voltaje), lo que relaciona a los factores de

conducción directamente con la medición de la permitividad. A 10 kHz, la pendiente es similar a la que se presenta a la misma frecuencia conforme aumentamos el dopaje, lo que revalida la afirmación de que la creación de vacancias influye directamente en la medición de la permitividad. A 100 kHz, se presenta una inflexión en el desarrollo de la curva, es decir, disminuye la influencia de las vacancias en la medición, con lo que podemos inferir que estos son los valores de permitividad que caracterizan mejor a nuestro material. A 1 MHz, la influencia de las vacancias en la medición es mínima, sin embargo como se podrá observar en la grafica de tangente de pérdidas, esta medición tiene limitaciones experimentales y poca confiabilidad.

Para verificar la transición de fase se realizan las gráficas de la derivada de la permitividad contra la temperatura (figura 32), cuando ocurre un máximo implica que la constante dieléctrica cambia bruscamente y por ende la estructura.

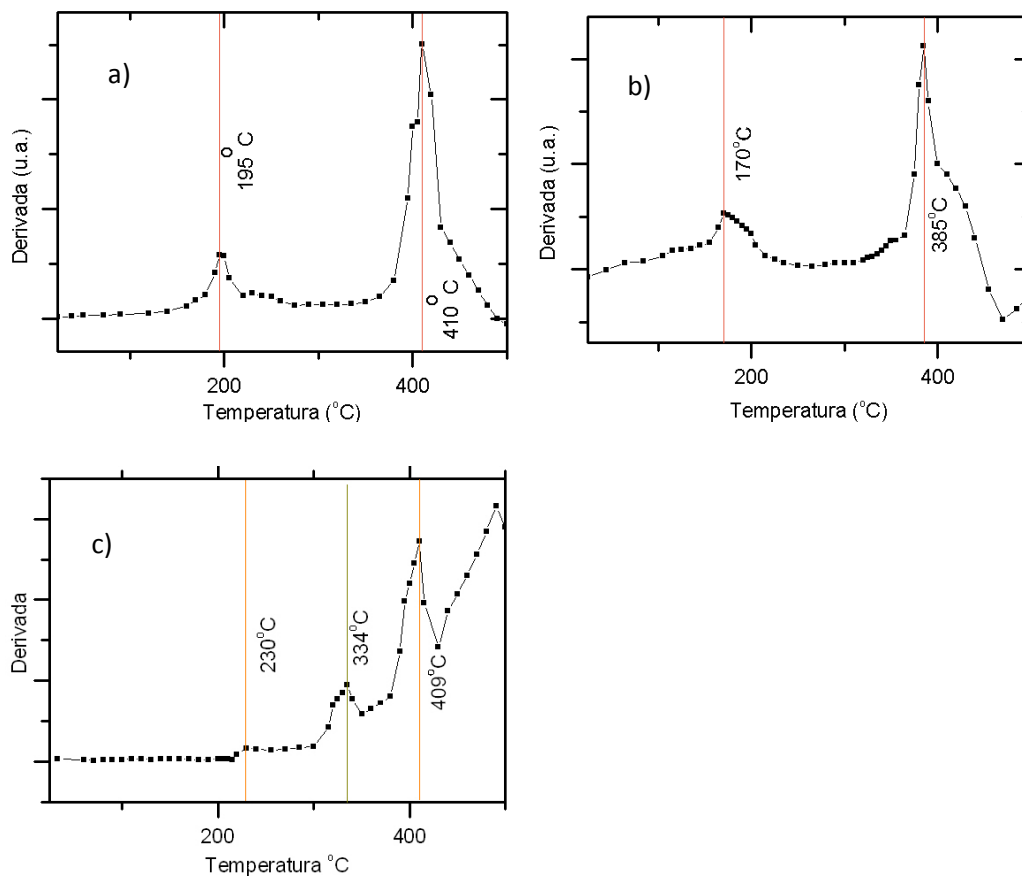


Figura 32: Gráficas de la derivada de la permitividad en función de la temperatura, la figura a) representa al $K_{0.495}Na_{0.495}Eu_{0.005}NbO_3$, la figura b) al $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ y la figura c) al $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$

Las características piezoeléctricas se conservan en las tres soluciones sólidas, lo que nos llevaría a pensar que la estructura no sufre graves alteraciones, sin embargo al determinar la temperatura de transición ferro-paraeléctrica, la gráfica no presentó el comportamiento usual de los materiales ferroeléctricos ni del KNN, ya que la permitividad en la segunda transición no decae como se prevé sino que la derivada que va en crecimiento se iguala a cero durante la segunda transición a 405°C y vuelve a crecer, esto debido al aumento en la conductividad, no obstante con la presencia de ambas transiciones se puede verificar que el material es un ferroeléctrico, queda por aclarar la naturaleza de la conductividad.

En esta misma prueba las tres soluciones sólidas presentan diferentes temperaturas de transición ferro-paraeléctrica, lo que nos indica que el porcentaje de dopante influye fuertemente en las interacciones iónicas y por ende en la conductividad, como plantea López ^[4] el incremento en la conductividad se debe principalmente al incremento en la movilidad de los iones, debido a que en la sustitución de metales alcalinos por europio, estas generan una cantidad considerable de sitios vacantes, a su vez estas migran hacia los sitios con mayor energía como lo son las fronteras de grano y se crean conductos por donde los electrones pueden transferirse, esto repercute en el aumento de las pérdidas dieléctricas, 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 átomos de niobio y cuatro de sodio/potasio, debido a que es un elemento ligero y a los sitios que ocupa dentro de la estructura, es más factible que exista la conductividad por iones de oxígeno con ayuda de la gran cantidad de sitios vacantes que reducen la energía para su difusión.

4.7.1 Gráficas de pérdidas dieléctricas

Tangente de pérdidas La tangente de pérdidas, o pérdidas dieléctricas, es el parámetro que nos indica de manera indirecta que tan conductora es la muestra, como podemos observar la pérdida dieléctrica resulta alta a bajas frecuencias, que es donde los huecos electrónicos tienen el tiempo suficiente para restablecerse e incrementar la conductividad, en las figuras 33,34 y 35 se muestran los valores de estas pérdidas en función de la temperatura.

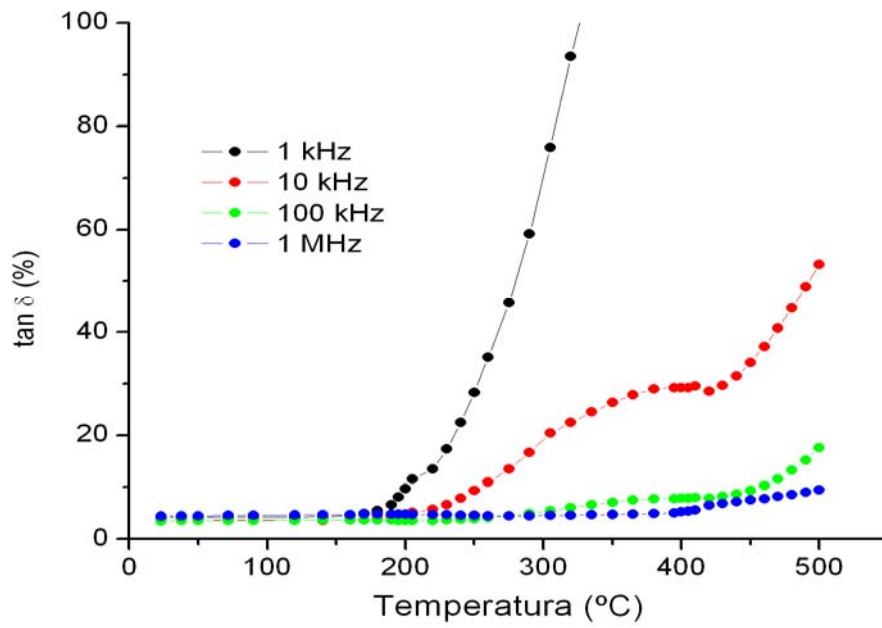


Figura 33 Tangente de pérdida dieléctrica en función de la temperatura para el $\text{K}_{0.4925}\text{Na}_{0.4925}\text{Eu}_{0.005}\text{NbO}_3$

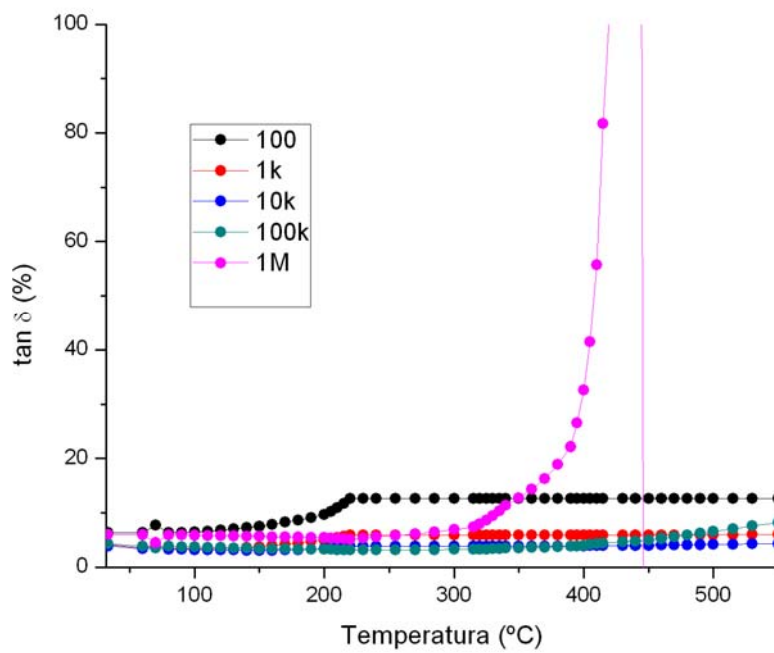


Figura 34 Tangente de pérdida dieléctrica en función de la temperatura para el $\text{K}_{0.488}\text{Na}_{0.488}\text{Eu}_{0.008}\text{NbO}_3$

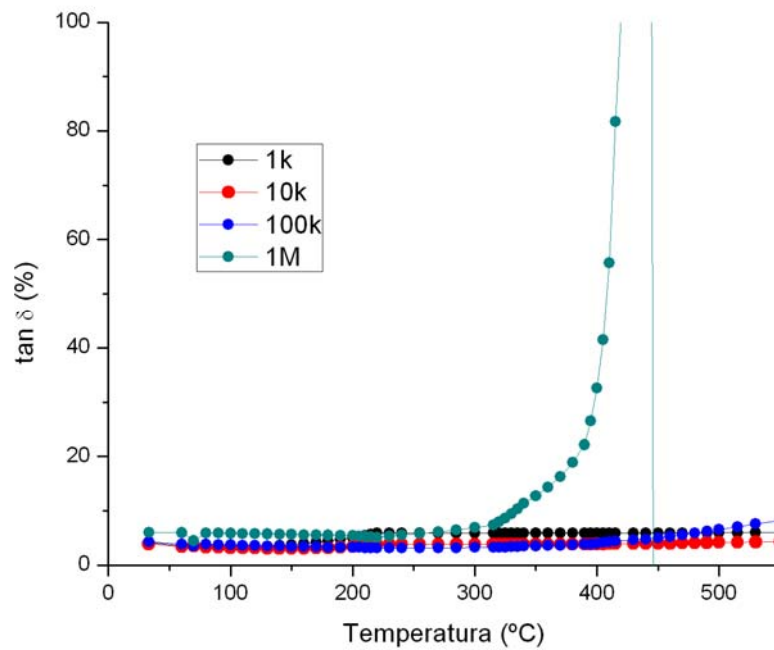


Figura 35 Tangente de pérdida dieléctrica en función de la temperatura para $\text{K}_{0.485}\text{Na}_{0.485}\text{Eu}_{0.01}\text{NbO}_3$

4.8 Resultados de las mediciones piezoeléctricas

Las soluciones sólidas presentaron valores en las constantes piezoeléctricas, próximos a los del KNN sin dopar como se muestra:

| Solución sólida | k_p (%) | d_{31} (pC/N) | d_{33} (pC/N) | Tangente de pérdidas (%) |
|--|--------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|
| KNN | 24-40 | 30-40 | 80-120 | 2-6 |
| $\text{K}_{0.4925}\text{Na}_{0.4925}\text{Eu}_{0.005}\text{NbO}_3$ | 34 | 37 | 132 | 6-7 |
| $\text{K}_{0.488}\text{Na}_{0.488}\text{Eu}_{0.008}\text{NbO}_3$ | 40 | 35 | 134 | 6-7 |
| $\text{K}_{0.485}\text{Na}_{0.485}\text{Eu}_{0.01}\text{NbO}_3$ | 32 | 32 | 130 | 6-7 |

Tabla 15: Comparativo de medidas piezoeléctricas de las tres soluciones sólidas

La siguiente gráfica relaciona los resultados de las mediciones piezoeléctricas para los tres especímenes

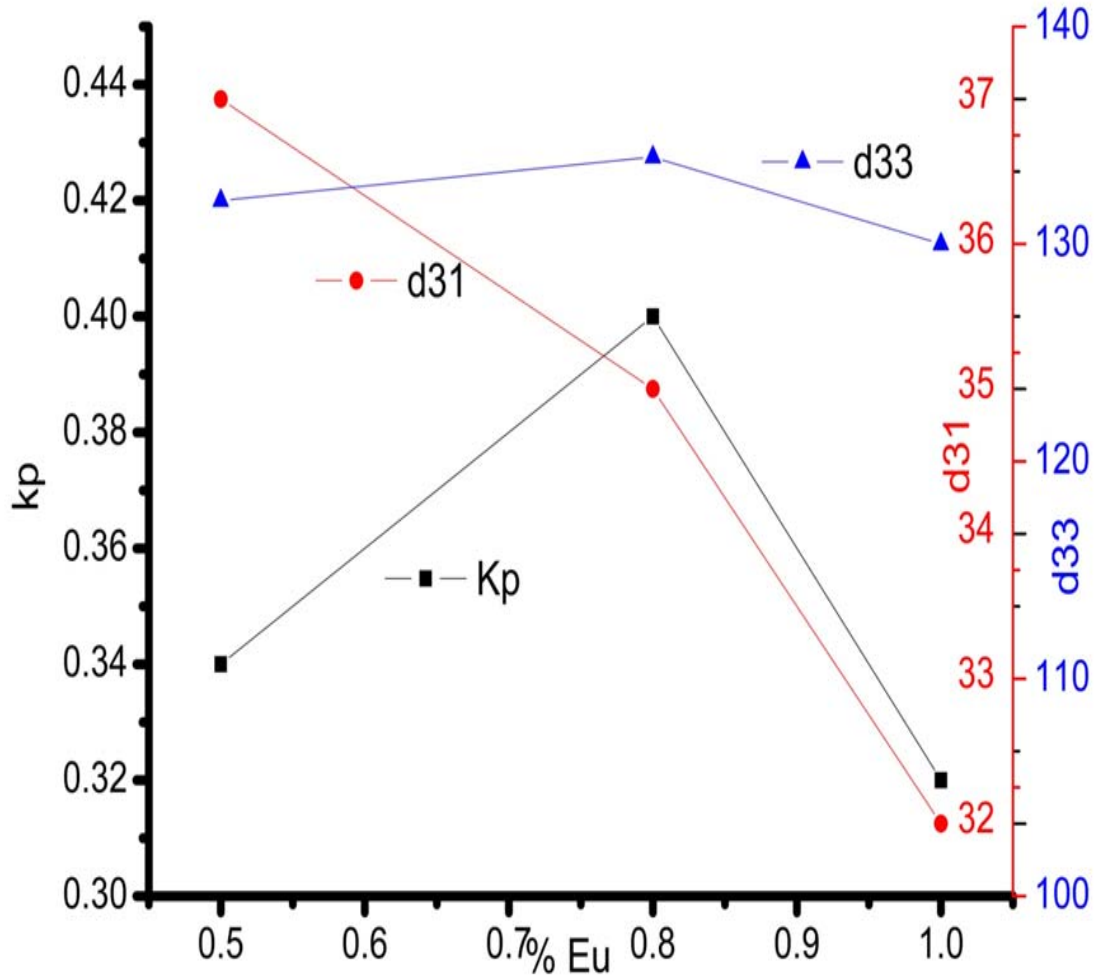


Figura 36 Gráfica comparativa de los parámetros piezoeléctricos para los tres especímenes

En la gráfica la línea negra corresponde al factor de acoplamiento k_p , la línea roja al parámetro de polarización d_{31} y la línea azul al parámetro de polarización d_{33} . Los tres parámetros se encuentran representados en la ordenada, mientras que en la abscisa se ubica el porcentaje de dopante.

Para la muestra $K_{0.4925}Na_{0.4925}Eu_{0.005}NbO_3$, se puede observar que el factor de acoplamiento k_p , presenta un valor por arriba de la media de los valores reportados para

el KNN, respecto de los parámetros d_{31} y d_{33} , se nota que muestran mejores valores respecto al KNN.

Para la muestra $K_{0.488}Na_{0.488}Eu_{0.008}NbO_3$ el factor de acoplamiento tiene el valor del factor mayor reportado, el parámetro d_{31} se encuentra justo en el promedio y el d_{33} se encuentra por arriba, asimismo las pérdidas dieléctricas también son muy superiores a las reportadas. Aquí se muestra como la distorsión de la red afecta claramente la polarización inducida respecto a la dirección.

Respecto a la muestra $K_{0.485}Na_{0.485}Eu_{0.01}NbO_3$ se puede observar que el factor de acoplamiento cae abruptamente, debido precisamente al límite de solubilidad, esto es, el límite de vacancias que puede contener la red, con esto se puede ver que la estabilidad del sistema también se encuentra muy por debajo de los dopajes anteriores, esto se ve reflejado también en la caída de las constantes de carga piezoeléctrica d_{31} y d_{33} .

5

Conclusiones

Se consiguió sintetizar y sinterizar con éxito las tres soluciones sólidas a base de KNN dopado con Eu^{3+} , verificándose la fase pura en la caracterización por rayos X al corresponder las reflexiones con las del grupo espacial propuesto, asimismo en las micrografías se observa una morfología homogénea y sin fases secundarias, aunado a esto, las propiedades son perfectamente diferenciables para cada solución sólida, con lo que podemos indicar que se trata de tres composiciones distintas, asociado a esto, el cambio en las propiedades eléctricas muestra el incremento de las vacancias en el material, lo que demuestra la presencia del Eu^{3+} .

Del análisis de los parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld podemos observar que estos parámetros evolucionan de manera congruente y de acuerdo a la propuesta del grupo espacial monoclinico, verificándose mayores distorsiones conforme aumentamos el dopaje, a su vez, podemos concluir que debido a la presencia de Eu^{3+} se presenta el desplazamiento de las reflexiones hacia mayores ángulos, lo que corresponde a una disminución en la distancia interplanar, por la presencia de intersticios que permiten y obligan a un reacomodo de los átomos, que confirma el cambio en las distancias de enlace atómico.

Estas distorsiones en la red se reflejan en cambios en las propiedades:

Respecto a los ciclos ferroeléctricos, confirman que los tres especímenes presentan ferroelectricidad de una manera estable y con posibilidad de utilizar en aplicaciones específicas. Y se observa que el dopaje a 0.5% mol, presenta la polarización más lenta y conforme aumentamos el dopaje los dipolos se ordenan más rápidamente conforme se llega al campo coercitivo y de la misma manera cambian su polaridad, lo que se refleja en ciclos de histéresis mejor definidos para los dopajes a 0.8 y 1.0%mol, con esto podemos concluir que la presencia de Eu^{3+} afecta la polarización del material

permitiendo que los dipolos se ordenen de forma más rápida en los dopajes al 0.8 y 1.0% mol.

Respecto a los valores obtenidos de la temperatura de la primera y segunda transición, podemos decir que, debido al cambio el ordenamiento atómico, cambia el equilibrio energético en el que se encuentra la red, el dopaje al 0.5% no llega a afectar este equilibrio ya que la temperatura no varía significativamente respecto al compuesto puro, sin embargo, al 0.8% se observa que disminuye la energía requerida para producir un desorden en la red, por que la solución sólida contiene suficientes espacios para el movimiento y si observamos el comportamiento del dopaje al 1% aumenta la energía requerida para conseguir este desorden, debido a que la distorsión en la estructura cristalina es tal que permite un reacomodo de la red sin tantos espacios. En este apartado cabe señalar que el incremento en las vibraciones se corresponde con un aumento en la tangente de pérdidas debidas precisamente al calor generado, debido principalmente al incremento en la conductividad por la presencia de vacancias, con esto concluimos que la estabilidad del sistema dopado es inferior al del KNN.

Los parámetros piezoeléctricos no se ven afectados de manera importante, sin embargo, si retomamos lo anteriormente dicho acerca de las pérdidas por calor, resulta que el material pierde funcionalidad respecto al material puro, ya que las pérdidas generadas en las soluciones sólidas dopadas triplican las del KNN, esto, como ya mencionamos, repercute en un aumento de la conductividad y por ende, en la disminución de la capacidad del material, como conclusión decimos que el carácter piezoeléctrico del material no se ve afectado de manera significativa pero las pérdidas dieléctricas limitan su desempeño.

Para complementar el estudio se recomienda realizarlo sobre un mayor número de dopajes, para un estudio más elaborado de la cristalografía, y realizar pruebas de óptica para verificar que tanto afecta la fotoluminiscencia la presencia del europio.

6

Referencias

- 1) Safari and M. Hejazi, Lead-Free KNN-Based Piezoelectric Materials, Lead free piezoelectrics, 2012, pp139-175.
- 2) J. Tellier , B. Malic, Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites, **11** (2009) 320-324
- 3) J. Kroupa, J. Petzelt, Electro-optic properties of KNN-STO lead-free ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.***38** (2005) 679-681.
- 4) E.V. Mejia Uriarte, J.G. Bañuelos, Influence of europium nanostructure size on the emission of KBr:Eu²⁺, *Solid State Communications* **149** (2009) 445-447.
- 5) R. López Juárez, D. en C., Tesis, UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F. 2010.
- 6) J. Peña, MCI, tesis, UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F. 2010.
- 7) Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, primera edición, Cengage Learning. (1987), pp. 430-431, 811-826.
- 8) H. Zhang. N. Li, K. Liand D. Xue. Structural stability and formability of ABO₃-type perovskite compounds. *Acta Crys. B* **63** (2007) 812-818.
- 9) G.H. Haterling. *Ferroelectric Ceramics: History and technology*. *J. Am. Soc.* **82** (1999) 797-818
- 10) A.R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley and Sons, second edition, 1999.
- 11) R.F. Cook, B.R. Lawn, C.J. Fairbanks, Microstructure-Strength Properties in Ceramics: I, Effect of Crack size on Toughness, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** [11], 604-15, 1985.
- 12) H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, *Am. Ceram. Soc.*, **41**[11] Part II, 494-498, 1958

- 13) B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, 1971.
- 14) von Hippel, *Ferroelectricity, Domain Structure and Phase Transition of Barium Titanate*, *Rev. Mod. Phys.*, **22** [3] (1957) 221-237.
- 15) J.W. Waanders, *Piezoelectric Ceramics Properties and Applications*, Philips Components, Eindhoven, 1991.
- 16) E. Matsushita, K. Sugiyama, *Conditions of Morphotropic Phase Boundary in Perovskite Oxides*, *Ferroelectrics*, **428** (2012) pp. 49-56
- 17) R.E. Jaeger and L. Egerton, *Hot pressing of Potassium-Sodium Niobates*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [5] 209-213, 1962.
- 18) Mohamed N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, USA, New York, (2008), pp. 1-2, 45-48.
- 19) H. P. Klug. L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous Materials*, *J. Colloid Interface Science*, **137** [2] (1990) 315-339.
- 20) M. Yacamán, *Microscopia electrónica “una visión del microcosmos”*, Fondo de Cultura Económica, México, 1998.
- 21) Z. Zhang, R. Raj, *Influence of Grain Size on Ferroelastic Toughening and Piezoelectric Behavior of Lead Zirconate Titanate*, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [3] (1990) 567-74.
- 22) J. MacKelvey, *Solid state and semiconductor physics*, ed. Frederich Seitz, Singapore, 1966
- 23) Huanosta, *Rev. Mex. de física*, **34** (1998) pp. 239, 1988
- 24) J. R. McDonald, *Impedance Spectroscopy: Theory Experiment and Applications*, John Wiley and Sons, second edition, pp.80-95 29-42, 2005.
- 25) B.A. Strukov A.P. "Ferroelectric phenomena in Crystals. Physical foundations", ed. Springer-Verlag, 1998, cap. I
- 26) C. Alemany, A.M. González, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, J. Mendiola. *Automatic Determination of Complex Material Constants of Piezoelectric Loosy Materials in the Radial mode*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995) 945-956.
- 27) Y. Shiratori, A. Magrez, C. Pithan, *Phase transformation of KNaNb₂O₆ induced by size effect*, *Chemical Physics Letters* **391** (2004) 288–292.
- 28) R. López, F. González, M.P. Cruz, M.E. Villafuerte-Castrejon, *Piezoelectric and ferroelectric properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics synthesized by spray drying method*, *Mater. Res. Bull.*, **46** (2011), pp. 70–74.

- 29) Y. Zhen, J. Li, Abnormal Grain Growth and New Core–Shell Structure in (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [11] (2007) 3496–3502.
- 30) W. Ishizawa, J. Wang, structural evolution Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ at high temperature, *Journal of Solid State Chemistry* 183, (2010) 2731-2738.
- 31) M. Ichi, L.Zhang, M. Tanaka, R.Maeda. Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1693-1697.
- 32) P. Bomlaiw, P. Wichianrat, Effect of Calcination Conditions and Excess Alkali Carbonate on the Phase Formation and Particle Morphology of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [5] (2007) 1650–1655
- 33) R. López, F. González, J. Zarate-Medina, R. Escalona-Gonzalez, S. Diaz, M.E. Villafuerte-Castrejon, 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.