



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ciencia en Ingeniería de Materiales

Instituto de Investigaciones en materiales

Síntesis y caracterización de cerámicos multifuncionales a base de KNbO_3 y $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ co-dopado con lantánidos: La^{3+} , Eu^{3+} , y metales de transición: Fe^{3+} , Mn^{3+} y Mn^{4+}

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES PRESENTA:

Jesús Alejandro Peña Jiménez

TUTOR PRINCIPAL

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón
Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. José Manuel Hernández Alcántara

Dr. Enrique Camarillo García

Instituto de Física

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Enero 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Agradezco a CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de Doctorado, al igual que al proyecto PAPIIT-UNAM IN102715, por el financiamiento económico concedido durante el desarrollo del presente estudio.

Agradezco sinceramente a la Doctora María Elena Villafuerte Castrejón y a mi comité tutorial Doctor José Manuel Hernández Alcántara y Doctor Enrique Camarillo García por su sabio consejo y guía durante todo el proyecto

Quiero agradecer a los Doctores Héctor Murrieta Sánchez y Federico González, por su asesoría y ayuda para desarrollar y discutir las medidas ópticas y de EPR durante la realización del presente proyecto.

También quiero agradecer a Adriana Tejeda por la asistencia técnica en los análisis de difracción de rayos X, Omar Novelo por la asistencia para la obtención de imágenes en el MEB y a Virginia Gómez Vidal por la realización de las medidas de EPR presentados durante el presente proyecto.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la UNAM por darme la oportunidad de realizar mi trabajo en sus instalaciones.

“Así es esto de las perovskitas, unas son centrosimétricas y otras no”

Dedicatorias

A mis padres, María de Lourdes Jiménez Hinojosa y Carlos Peña Rendón, y a mi hermana Perla, les agradezco por todos y cada uno de los momentos buenos y malos que hemos compartido, por su apoyo, cariño y confianza mostrada durante estos años.

A mis abuelos Julieta Rendón y Eduardo Peña, y a mis tios Mará Eugenia, José, Miguel, Martha, Angelica, Adela, Eduardo, Lorenzo, Bertha, Rosa y Victor por su cariño, apoyo, cuidados y consejos que han compartido conmigo a lo largo de los años.

Gracias a mi compañera de vida Alejandra Cruz Hernández por estos años de grata compañía, por permitirme formar parte importante de su vida y por hacer especiales mis días.

Gracias a todos mis compañeros y amigos del laboratorio, Armando, Rodrigo, German, Andres, Rigo y Brenda, por las discusiones, los consejos, intercambio de conocimientos, correcciones y por hacer amena la estancia en el laboratorio.

A mis valiosos amigos Mario Herrera, Luis Arias, Itzel Calera, Vera Vega, Elia Islas, Michel Duque, Marisol Garnica, Lizeth Avila, Diana Urban, Ivania Galicia, Paula Arroyo, Samantha Gaytán, Midori Amano, Roxana Calderón, Erika García, Araceli Martínez, Tere Flores, Itzel Julio, Jesús Rangel, Eduardo Parra, Rakell Rosas, Liliana Reséndiz, Erendira Torrales y Karla Porragas, que han estado o han estado sin estar necesariamente, apoyandome y transmitiendome su cariño y aprecio.

A todos y cada uno de mis primos en especial a mis primos José Antonio Rojo, Ana Laura Rojo y Eduardo Peña que más que ser mis primos los considero mis mejores amigos.

A mis maestros M. en C. María Castellanos Román, Dr. Angel Sanchez, Dr. Alain Queré, Dr. Fernando Leon Cedeño y Dr. Jorge Peón Peralta, por sus valiosas enseñanzas y apoyo, por acercarme a la investigacion y formar mi ideal del proposito de la misma.

Índice

Resumen.....	1
Motivación.....	2
Objetivo general.....	2
Objetivos particulares.....	2
Introducción.....	3
Referencias.....	4
1. Antecedentes y Marco teórico.....	5
1.1. Estructura cristalina.....	5
1.2. Materiales dieléctricos.....	6
1.2.1. Materiales ferroeléctricos.....	7
1.2.2. Dominios ferroeléctricos.....	9
1.2.3. Materiales piezoeléctricos.....	10
1.3. Impedancia.....	15
1.3.1. Medición de la impedancia.....	15
1.4. Materiales con propiedades ópticas.....	18
1.5. Técnicas de caracterización.....	25
1.5.1. Difracción de rayos X (DRX).....	25
1.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	27
1.5.2.1. Microanálisis en microscopía electrónica.....	28
1.5.3. Resonancia paramagnética de espín (EPR).....	29
1.5.3.1. Parámetros espectrales.....	32
1.5.3.2. El factor g.....	33
1.6. Métodos experimentales para la síntesis de KNbO_3 y $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ y sus soluciones sólidas.....	34
1.6.1. Síntesis en estado sólido.....	34

1.6.2. Método de horneado.....	35
1.6.3. Sinterización.....	35
Referencias.....	38
2. Metodología Experimental.....	41
2.1. Método de horneado.....	41
2.2. Método cerámico.....	42
2.3. Sinterización.....	42
3. Resultados y análisis.....	44
3.1. Difracción de rayos X y refinamiento Rietveld.....	44
3.2. Refinamiento Rietveld.....	50
3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	51
3.4. Resonancia Paramagnética de Espín.....	57
3.5. Caracterización óptica.....	61
3.6. Caracterización ferroeléctrica.....	68
3.7. Permitividad Dieléctrica y Tangente de Pérdidas.....	71
3.8. Medidas piezoeléctricas.....	75
Referencias.....	80
4. Conclusiones.....	82
Anexo: Artículo Publicado Durante el Doctorado.....	84

Resumen

En el presente proyecto de investigación se sintetizaron nuevas soluciones sólidas de materiales ferroeléctricos libres de plomo, tomando como compuestos base a los niobatos de potasio KNbO_3 y niobatos de potasio sodio $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, con el objeto de generar una alternativa a los materiales actualmente usados en la fabricación de dispositivos piezoeléctricos.

La síntesis de nuevas soluciones sólidas, se llevó a cabo por dos métodos, el cerámico y una nueva ruta patentada obtenida en la tesis de licenciatura en Química (Facultad de Química), llamada “Síntesis por Horneado”. Los compuestos sintetizados fueron co-dopados con cationes de metales de transición (Fe^{3+} , Mn^{3+} , y Mn^{4+}) y lantánidos (La^{3+} y Eu^{3+}), con el objeto de mejorar sus propiedades ferroeléctricas, así como de conferirles una actividad óptica.

Los compuestos sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X, refinamiento Rietveld, EPR y microscopia electrónica de barrido para determinar su pureza, homogeneidad, estado de oxidación y la forma de los cristales.

La caracterización óptica se realizó mediante la medida de la absorción, excitación y emisión de luz UV-Vis e IR cercano; de 200 nm a 780nm.

Se colocaron electrodos en las muestras sinterizadas para realizar la caracterización eléctrica y obtener los ciclos de histéresis, las medidas dieléctricas y finalmente determinar los parámetros piezoeléctricos como el k_p , d_{33} , d_{31} , d_h , g_{33} , g_{31} y ϵ_{33} .

El presente estudio revela que la solución sólida de KNbO_3 co-dopada con Eu-Fe y las soluciones sólidas de $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ co-dopadas con La-Mn y Eu-Fe a concentraciones de 0.5% y 1% mol mejoran sus propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas e inducen la generación de propiedades ópticas las cuales pueden ser usadas en diferentes aplicaciones tecnológicas.

Motivación

El creciente y necesario cuidado del medio ambiente ha propiciado la generación de alternativas para el desarrollo de materiales amigables al ambiente. Al presente, la industria electrónica de los piezoeléctricos persiste en el uso de componentes con plomo, en su composición (PZT), debido a su amplia gama de aplicaciones piezoeléctricas y sus excelentes propiedades. Sin embargo, actualmente se ha realizado diversas investigaciones en la búsqueda de la sustitución de este material por otros amigables con el ambiente entre los cuales los niobatos de sodio y potasio KNbO_3 (KN) y $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN), que al doparlos poseen propiedades semejantes al PZT. Por tal motivo en la presente investigación se estudiará materiales tipo KN y KNN con estructura tipo perovskita en solución sólida con La^{3+} y Eu^{3+} en el sitio A y de Fe^{3+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} en el sitio E de la perovskita.

Objetivo general

Desarrollar nuevas soluciones sólidas de materiales cerámicos libres de plomo con propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas, dieléctricas y con características ópticas que les permita ser semejantes a los materiales de plomo actualmente comerciales

Objetivos Particulares

Sintetizar por el método cerámico y por el método de horneado los materiales de la familia KN determinando así el mejor método para aplicarlo en la síntesis de los materiales de la familia KNN.

Estudiar el efecto que tiene, en sus propiedades, la adición de Fe^{3+} y Mn^{3+} con La^{3+} , además del efecto de variar la cantidad de dopaje en el KN y en KNN.

Estudiar el efecto que tiene, en sus propiedades, la adición de Fe^{3+} y Mn^{3+} con Eu^{3+} , además del efecto de variar la cantidad de dopaje en el KN y en KNN.

Introducción

El término material puede ser definido como cualquier componente o dispositivo en estado sólido que puede utilizarse para satisfacer una necesidad social actual o futura. [1] En nuestro mundo consumista, estamos acostumbrados a que la tecnología facilita nuestras vidas, con sus hornos de microondas, computadoras laptop, celulares inteligentes y vehículos de transporte mejorados. Sin embargo, raramente nos detenemos a pensar y apreciar los materiales que hacen posible esas hazañas tecnológicas.

Muchos son los avances que se han logrado en el desarrollo y la optimización de materiales en los últimos años; un ejemplo de esto son las cerámicas ferroeléctricas que tienen propiedades piezoeléctricas usadas principalmente en sonares, sensores, actuadores, dispositivos de sonido, aeronaves militares, etc. La diversidad de aplicaciones es tan grande que día a día se estudian nuevos métodos de síntesis, de procesamiento o de caracterización con el fin de generar nuevos o mejores dispositivos inteligentes. Estos dispositivos se encuentran constituidos principalmente por el compuesto conocido como PZT (zirconato titanato de plomo), sin embargo, el desafío actual es crear materiales y tecnología ambientalmente amigables. [2] La norma impuesta en la unión europea, que restringe el uso de plomo en diversos materiales usados en nuevas tecnologías derivó en el desarrollo de diversas investigaciones en la búsqueda de nuevos materiales ferroeléctricos libres de plomo, de los cuales el niobato de sodio potasio KNN resulto ser uno de los compuestos más atractivos para la sustitución del PZT [3-5] una vez que Saito et al [6] obtuvieran una solución sólida de éste con propiedades piezoeléctricas semejantes a las del PZT.

Los niobatos alcalinos son de los materiales más estudiados actualmente en la búsqueda de materiales ferroeléctricos libres de plomo, en particular el KNbO_3 , KN, fue uno de los ferroeléctricos propuestos para sustituir a los ya conocidos materiales ferroeléctricos de plomo, éste material también es usado como guía de ondas, doblador de frecuencias y almacenamiento holográfico [7]; además, presenta una temperatura de Curie de 415°C y un coeficiente de acoplamiento electro-mecánico k_t del 67% lo cual hace un material apto para utilizarse en dispositivos a alta temperatura, como capacitor y actuadores [8-9].

Actualmente el niobato alcalino de mayor interés es la solución sólida 1:1 formada por el antiferroeléctrico NaNbO_3 y el ya mencionado ferroeléctrico KNbO_3 , descritos por primera vez en la década de 1960 y 1950, respectivamente. El $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, conocido también como KNN, es el principal candidato a sustituir los ferroeléctricos base plomo, después de que Saito et al. [6] dopara con Li, Ta y Sb el KNN, obteniendo así un coeficiente piezoeléctrico d_{33} de 416pC/N, debido a la formación de una fase morfotrópica (MPB).

El KNN presenta una estructura tipo perovskita con un sistema cristalino ortorrómbico a temperatura ambiente, con grupo espacial $Amm2$, muy diferente al grupo espacial presentado por el NaNbO_3 $Pbcm$, lo cual induce la probabilidad de formar una fase morfotrópica (MPB); por lo que al dopar el KNN se puede influenciar la formación de una fase MPB. El KNN tiene como

principal desventaja la volatilización del sodio y el potasio, y la baja densificación de los sinterizados; lo cual había obstaculizado su estudio, pero en años recientes se han desarrollado procesos que evitan la volatilización de los metales alcalinos, así como la obtención de cerámicas con una densidad cada vez superior. [10]

En el presente proyecto se estudió el KN y el KNN dopados en el sitio A de la perovskita con La^{3+} y Eu^{3+} , y en el sitio E con Fe^{3+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} (co-dopaje) con el fin de distorsionar la red cristalina, induciendo una mejora en la propiedades ferroeléctricas, además de conferirle nuevas propiedades como las ópticas por la adición de los dopantes ya mencionados.

Referencias

1. Materials Chemistry, Bradley D. Fahlman, Springer, Dordrecht. The Netherlands, 2008, pp. 1 – 2.
2. E. Ringgaard, T. Wurlitzer. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, pp. 2701 – 06.
3. L Egerton y D. M. Dillon. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium sodium niobate. *J. American Ceram. Soc.* 1959, vol. 42, pp. 438 – 442.
4. Y. Chang, Z. Yang, D. Ma, Z. Liu. Z. Wang. Phase transition behavior, microstructure and electrical properties in Ta-modified $[(\text{K}_{0.458}\text{Na}_{0.542})_{0.96}\text{Li}_{0.04}]\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Electroceramics*, 2007, vol. 18, pp. 339 – 46.
5. Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato. $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Matter. Lett.* 2005, Vol. 59, pp. 241 – 244.
6. Y. Saito, H. Takko, T. Tani, T. Nonoyama, K. Tkatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, *Nature*, 2004, vol. 42, pp. 84 – 87.
7. Ying Wang, Zhiguo Yi, Yongxiang Li, Qunbao Yang, Dong Wang. Hydrothermal synthesis of potassium niobate powders, *Ceramics International*, 2007, vol. 33, pp. 1611.
8. Irena Pribosic, Drako Makovec, and Miha Drogenik. Chemical synthesis of KNbO_3 and $\text{KNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, 12, pp. 2713 – 2717.
9. Kiyotaka Tanaka, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato. Morphology and crystallinity of KNbO_3 – based nano powder fabricated by sol-gel process, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, pp. 3591 – 3595.
10. María Elena Villafuerte-Castrejón, Emilio Morán, Armando Reyes-Montero, Rodrigo Vivar-Ocampo, Jesús-Alejandro Peña-Jiménez, Salvador-Oliver Rea-López and Lorena Pardo, Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge, *Materials*, 2016, vol. 9, 21; doi: 10.3390/ma9010021.

1. Antecedentes y Marco Teórico

A continuación, se describirán los antecedentes del proyecto, los cuales se dividirán en tres partes, la primera parte se enfoca en la descripción la estructura cristalina, así como, las propiedades físicas que se estudiarán en los compuestos sintetizados en este proyecto, ya que, la estructura y las propiedades de estos están relacionados. En la segunda parte se describirán la base teórica de la espectroscopia de impedancias la cual se utiliza ampliamente en la caracterización de los materiales ya mencionados. Finalmente, en la tercera parte se describen las metodologías de síntesis propuestas para la obtención de estos mismos.

1.1. Estructura cristalina

Los materiales estudiados poseen una estructura tipo perovskita no centrosimétrica, esta característica es necesaria para la existencia de las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, además, la perovskita es una de las estructuras cristalinas más utilizadas en la ciencia de materiales.

La perovskita es una estructura cristalina, que poseen diferentes materiales cristalinos inorgánicos, que tiene un lugar especial en la ciencia de materiales, por su fácil manipulación química, y por la amplia gama de compuestos con diferentes cationes que se pueden introducir conservando la estructura cristalina, con funciones totalmente diferentes. La perovskita tiene una fórmula general AEX_3 , en las cuales el catión A es generalmente un elemento de los bloques s, d o f de la Tabla Periódica con un número de coordinación de 12, mientras que el catión E es un metal de transición, en la mayoría de los casos, con un número de coordinación de 6 al igual que el anión X el cual representa a un halógeno u oxígeno, la estructura de la perovskita se muestra en la **Figura 1**.

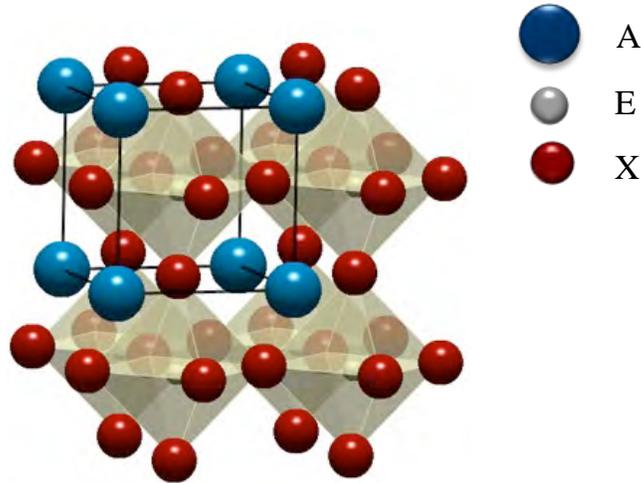


Figura 1. Esquema estructural tipo perovskita, fórmula general AEX_3 .

Como regla general, los materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos presentan una distorsión en la celda cristalina. La naturaleza de las distorsiones se debe a la configuración electrónica de los cationes. Esta distorsión surge cuando hay una discordancia entre el tamaño de los iones [1].

Las distorsiones estructurales son causadas con el fin de incrementar la estabilidad de la estructura, el poliedro aniónico se deforma de tal manera que las distancias interatómicas se reducen a lo mínimo. Existe un segundo tipo de distorsión, que se debe a una deformación espontánea a través de los enlaces covalentes, en muchos casos pequeñas distorsiones producen cambios esenciales en las propiedades físicas y todas ellas causan un cambio de simetría, llevando a la estructura de cúbica a tetragonal, de tetragonal a ortorrómbica y de ortorrómbica a romboidal o a monoclinica [2].

1.2. Materiales dieléctricos

Los materiales sintetizados pertenecen a un amplio grupo de materiales conocidos como materiales dieléctricos, dentro de estos se encuentran los ferroeléctricos y los piezoeléctricos, por lo cual se procederá a la definición de cada una de estas clases de materiales y sus principales usos o aplicaciones.

Los dieléctricos son aquellos materiales en los cuales existe una gran brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción (de 6 a 10 eV).

Se sabe que los átomos, las moléculas y los iones responden al campo eléctrico aplicado E, generando dipolos (polarización) en estos. La magnitud de la polarización (P) está dada por.

$$P = z \times q \times d$$

Siendo z el número de centros de carga desplazados por metro cúbico, q es la carga de los iones y d es la distancia entre las cargas. Cualquier mecanismo que cause una separación de cargas o un cambio en la distancia entre ellas causa una polarización. Cuanta más disponibilidad haya de trayectorias o mecanismos de polarización, mayor será la capacidad de polarización; es decir, la susceptibilidad dieléctrica del material.

La polarización cumple dos papeles importantes:

Primero, los mecanismos de polarización permiten que se almacene la carga, ya que los dipolos creados en el material pueden fijar una cierta porción de la carga sobre los electrodos de un capacitor.

Segundo, establecer la polarización. Si el campo eléctrico oscila, las cargas se mueven hacia adelante, atrás, arriba o hacia abajo.

Así cuanto más elevada sea la polarización dieléctrica, mayor será la permitividad (ϵ) del material. La permitividad, llamada también constante dieléctrica, es una medida de la capacidad de un material para almacenar carga eléctrica y se le define como el cociente de la capacitancia de un capacitor relleno con un material dieléctrico entre la capacitancia de un capacitor que está al vacío.

Aunque el movimiento de cargas es minúsculo (menor a 1 \AA); al ocurrir con gran frecuencia, causa pérdidas dieléctricas, lo cual se manifiesta en forma de calor.

Los átomos y los iones más grandes tienen una capacidad de polarización electrónica más elevada, dado que la nube de electrones está más lejos del núcleo. Este mecanismo de polarización está vinculado también íntimamente con el índice de refracción de los materiales, puesto que la luz es una onda electromagnética donde el campo eléctrico oscila a una frecuencia muy elevada ($\sim 10^{14}$ - $\sim 10^{16}$ Hz). Cuanto más elevada sea la capacidad de polarización electrónica, más alto será el índice de refracción.

1.2.1. Materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son materiales que presentan una polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo y exhiben un ciclo de histéresis eléctrico. Estas dos propiedades se deben a que en su estructura cristalina existen momentos dipolares permanentes resultantes de la ausencia de un centro de simetría en su arreglo cristalino. Puesto que las propiedades eléctricas están fuertemente relacionadas con la estructura cristalina, el eje de la polarización espontánea es usualmente el eje cristalino [3].

La polarización espontánea y la temperatura de Curie (T_C) son dos propiedades macroscópicas características de los materiales ferroeléctricos. Sus magnitudes están relacionadas con la estructura cristalina del material al igual que con la deformación que

sufre en la transición de fase ferro – paraeléctrica, la cual provoca que la estructura se vuelva simétrica. Por lo tanto, si la simetría aumenta, la temperatura de transición a la fase paraeléctrica debe disminuir; sin embargo, en algunos casos los materiales desarrollan una heterogeneidad estructural polarizada a la T_c (unas celdas son simétricas y algunas otras permanecen asimétricas con diferentes orientaciones dipolares dependientes de la frecuencia eléctrica) lo cual se ha propuesto anteriormente y da origen al comportamiento de relajación ferroeléctrica.

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, como se puede ver en la **Figura 2**. El ciclo de histéresis tiene su origen en la disposición de las zonas bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Cuando un campo eléctrico externo es aplicado, los momentos dipolares se orientan en dirección al campo eléctrico aplicado y se observa una polarización máxima.

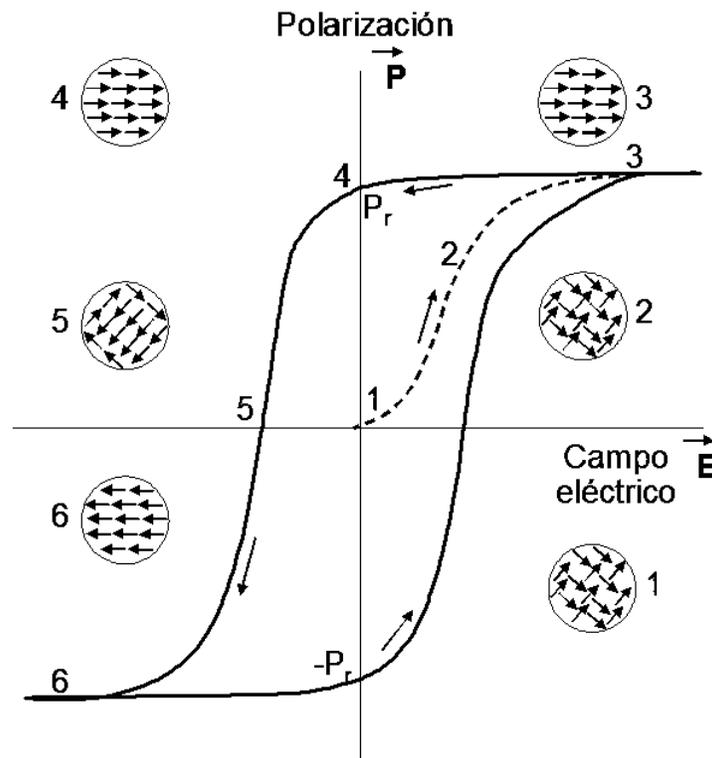


Figura 2. Ciclo de histéresis ferroeléctrico, el cual muestra la influencia del campo eléctrico en la polarización de los dipolos eléctricos.

Los materiales anti-ferroeléctricos y ferroeléctricos muestran valores altos de permitividad a la temperatura crítica.

La permitividad depende de la susceptibilidad del material al campo eléctrico aplicado, de la composición del material, de su microestructura, de la frecuencia eléctrica y de la

temperatura. Cuanto mayor sea la polarización de un material, mayor será su permitividad ϵ .

Un ejemplo de un material ferroeléctrico clásico es el titanato de bario BaTiO_3 , el cual es ampliamente usado en la industria de dispositivos electrónicos. La polarización en éste material se debe al ion titanio, el cual está ligeramente desplazado del centro del octaedro lo que da lugar a que los iones oxígeno se desplacen de sus posiciones centradas. En el titanato de bario la permitividad ϵ cambia en función de la temperatura, debido a que la estructura cristalina cambia por el movimiento de los átomos que la conforman hasta que se alcanza la temperatura de Curie del material.

A la temperatura de Curie ~ 130 °C, en el BaTiO_3 , el ion de titanio vibra tan rápidamente que, para todos los fines, el ion está en el centro de la celda de la perovskita, es simétrico. Esto causa que la permitividad dieléctrica baje ligeramente pero el material pierde sus propiedades piezoeléctricas.

La temperatura de Curie o T_C es la temperatura por encima de la cual el ion no centro simétrico vibra tan rápidamente que para todos los fines el ion se encuentra centrado en la celda, provocando el decrecimiento de la permitividad dieléctrica y la pérdida de las propiedades piezoeléctricas del material [4].

En el presente proyecto se determinará el cambio de la permitividad mediante curvas de impedancia y admitancia a diferentes frecuencias y temperaturas. Las curvas de impedancia y admitancia se obtienen mediante el equipo *Agilent Precision Impedance Analyzer*, éstas curvas serán medidas en corriente alterna y serán procesadas con el software del equipo para así obtener los valores de la permitividad en función de la temperatura a diferentes frecuencias eléctricas entre 1 kHz a 1MHz.

1.2.2. Dominios ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos tanto mono-cristalinos como policristalinos constan de regiones en las cuales la polarización se presenta en una sola dirección. Estas regiones se conocen como dominios ferroeléctricos, **Figura 3**. En un material ferroeléctrico virgen (no polarizado), 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.

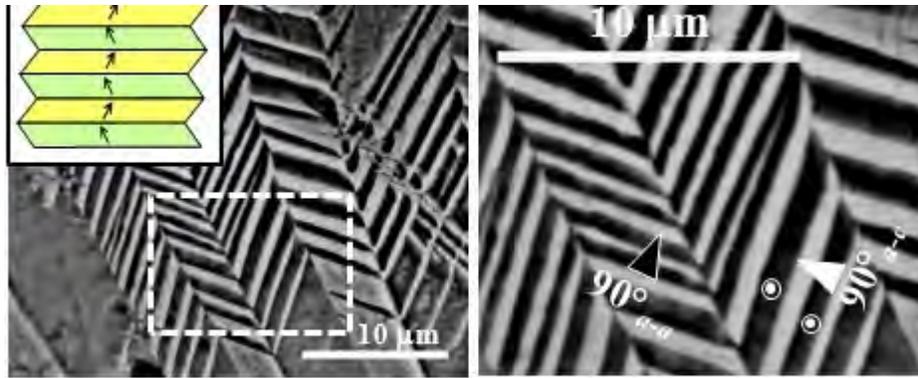


Figura 3. Imagen de una superficie de KNN polarizado [1].

1.2.3. Materiales piezoeléctricos

El efecto de la piezoelectricidad se observó desde la época de los griegos, en un mineral conocido como la turmalina, la cual sometían a una presión y generaba una diferencia de potencial eléctrico en forma de chispas, pero no fue hasta que los hermanos Curie estudiaron éste y demás minerales en 1881, buscando cual era la causa de la propiedad física observada y fue gracias al uso de los rayos X, a partir del experimento de Max Von Laue en 1912, que se determinó que algunos cristales como los que conforman a la turmalina, poseían ciertas características estructurales que generaban la existencia de esta propiedad.

Los cristales pueden caracterizarse, en primera instancia por los 32 grupos puntuales de simetría, con los cuales se puede caracterizar a todos los cristales en el universo. De estos 32 grupos sólo 11 grupos puntuales de simetría tienen un centro de simetría y los cristales que pertenecen a estos 11 grupos no poseen la propiedad piezoeléctrica. Esto significa que, si aplicamos un esfuerzo mecánico, no existirá un momento dipolar generado, ya que los movimientos iónicos son simétricos. De los 21 grupos puntuales restantes, 20 carecen de centro de simetría y pueden producir polarización dieléctrica cuando están sujetos a un esfuerzo o tensión. Estos cristales son conocidos como materiales piezoeléctricos.

Los materiales piezoeléctricos son aquellos que desarrollan un voltaje cuando se deforman (efecto directo o efecto piezoeléctrico motor) y se utiliza para fabricar dispositivos como encendedores de chispa, interruptores, botones y otros dispositivos funcionales.

A la inversa, cuando se aplica un voltaje eléctrico a un material piezoeléctrico, muestra el desarrollo de una deformación (efecto inverso o efecto piezoeléctrico generador). Este efecto se utiliza en la fabricación de actuadores, sonares, ultrasonidos. Este movimiento se puede usar, por ejemplo, para generar ondas de ultrasonido, además se puede usar para la fabricación de los “tweeter”, o altoparlantes para agudos, que se encuentran en la mayoría de los aparatos de sonido. Ambos efectos se expresan matemáticamente mediante las siguientes ecuaciones:

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

$$S_i = s_{ij}^T T_j + d_{mi} E_m \dots \text{Efecto indirecto}$$

Donde D_n es el desplazamiento eléctrico o polarización, E_m es el campo eléctrico, T_j es la tensión mecánica o esfuerzo, ε_{nm}^T el tensor dieléctrico, d_{mi} el parámetro de deformación piezoeléctrica, s_{ij}^T el tensor de esfuerzo y S_i la deformación, donde el subíndice n indica la dirección del desplazamiento eléctrico, m la dirección del campo, i la dirección de la deformación y j la dirección de la tensión mecánica.

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

k es el factor de acoplamiento electromecánico, determina la eficiencia de un material piezoeléctrico para convertir la energía mecánica en eléctrica o viceversa. En forma matemática la fórmula es:

$$k = \sqrt{\frac{\text{Energía convertida}}{\text{Energía suministrada}}}$$

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

k_p es el factor de acoplamiento electromecánico radial cuando la polarización de la muestra es a lo largo del eje z (dirección 3) y la vibración del material es de manera radial como se muestra en la **Figura 4**, cuando se aplica un campo eléctrico E en la misma dirección en la cual el material ha sido polarizado y tiene polarización remanente P_r .

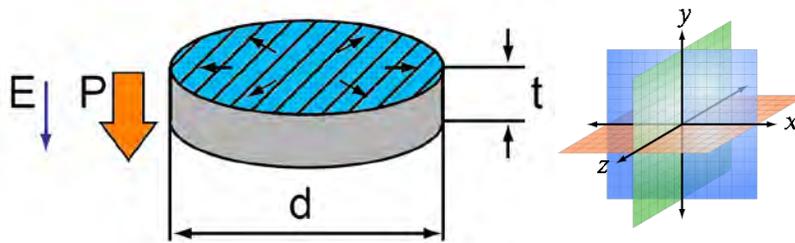


Figura 4. Resonancia radial en una muestra circular y polarizada en la dirección del espesor.

k_t en la misma muestra circular, cuando se produce la distorsión a lo largo del espesor t el factor de acoplamiento se denomina k_t , y las características de vibración, polarización y dirección del campo eléctrico aplicado se muestran en la **Figura 5**.

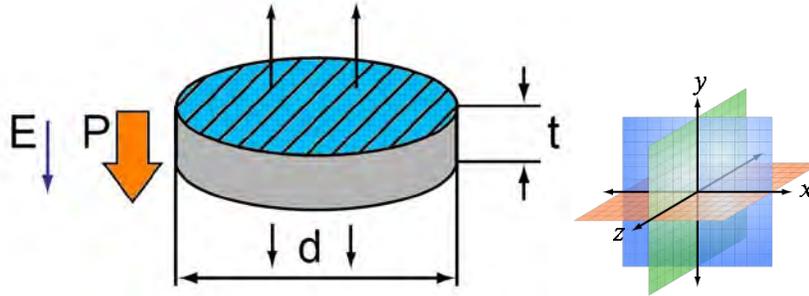


Figura 5. Resonancia en la dirección del espesor.

La magnitud del parámetro k_p puede variar considerablemente en una misma familia de compuestos, dependiendo de la composición y del grado de densificación. Por ejemplo, para la familia de compuestos denominada PZT (circonato-titanato de plomo), k_p puede tener valores de 0.93 para un PZT sin dopantes y hasta 0.7 cuando se agrega lantano [4-6].

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

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

$$d_{33} = g_{33} \epsilon_{33}^T$$

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

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

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

g_{31} es el campo eléctrico inducido en la dirección 3 por unidad de presión aplicada en la dirección 1, o la deformación en la dirección 1 por unidad de campo eléctrico aplicado en la dirección 3. En un generador basado en piezoeléctricos, g es un parámetro muy importante, ya que indica la diferencia de potencial producida por unidad de fuerza aplicada, entre más grande sea g , mayor voltaje se producirá.

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

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

s_{ij} es la complianza o la deformación por unidad de tensión aplicada. Es el recíproco del módulo de elasticidad. El primer subíndice indica la dirección de la deformación y el segundo la dirección del esfuerzo.

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

Los términos definidos anteriormente representan las propiedades más relevantes que caracterizan a un material piezoeléctrico cuando se caracterizan en forma de disco, que es nuestro caso. Por otro lado, no todas las propiedades serán caracterizadas debido a limitaciones experimentales, en este trabajo los coeficientes piezoeléctricos d_{31} , d_{33} , g_{31} , g_{33} , k_p , y k_T serán determinados con el del analizador de impedancias Agilent 4294A [7-9]. En la **Figura 6** se muestran las posibles geometrías y los parámetros que se determinan en cada geometría.

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

Figura 6. Parámetros piezoeléctricos determinados para las diferentes geometrías.

Otros parámetros relevantes y de gran importancia en dispositivos hidrófonos son los coeficientes piezoeléctricos hidrostáticos, d_h y g_h , los cuales son contraparte hidrostáticos del d_{33} y g_{33} , el d_h es calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$d_h = (d_{33} + 2d_{31})$$

La cual está compuesta del valor de d_{33} y d_{31} , mientras que el g_h conlleva al d_{33} y la permitividad relativa ϵ_r [9-11].

$$g_h = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

1.3. Impedancia

La impedancia es un parámetro importante para caracterizar circuitos electrónicos, componentes y los materiales usados para hacer los componentes. La impedancia (Z) es generalmente definida como la oposición total de un dispositivo o circuito a un flujo de corriente alterna (AC) a una frecuencia conocida, y es representada como una cantidad compleja la cual es graficada con un vector plano. Un vector de impedancia consiste en una parte real (resistencia, R) y una parte imaginaria (reactancia, X). La impedancia puede ser expresada usando coordenadas rectangulares $R+jX$ o en formas polares a partir de una magnitud y un ángulo de fase $[Z] - \theta$, como se puede ver en la **Figura 7**, al igual que la relación matemática entre R , X , $[Z]$ y θ .

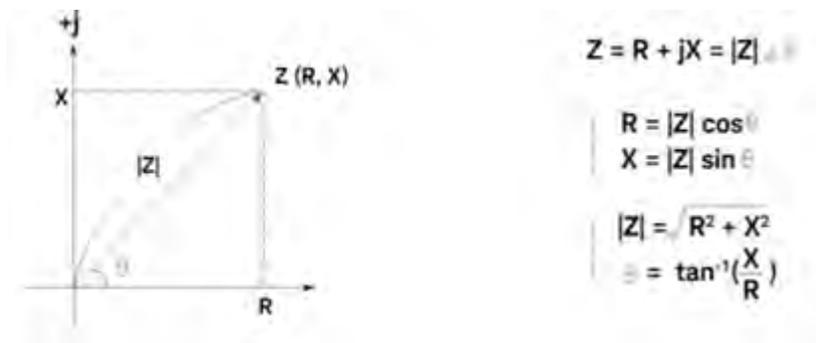


Figura 7. Expresión gráfica y matemática de la impedancia [12].

1.3.1. Medición de la Impedancia

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

La resonancia está directamente relacionada con las dimensiones de la muestra y básicamente tiene un comportamiento inverso respecto del tamaño de la misma, entre más grande es su radio, la frecuencia de resonancia disminuye. En la **Figura 8** se observa una curva de impedancia en función de la frecuencia para una muestra de PZT. En esta curva se aprecia un mínimo y un máximo, el mínimo corresponde a la frecuencia de resonancia y el máximo a la frecuencia de antiresonancia. Cuando se construye la gráfica de la admitancia la curva sólo invierte el máximo y mínimo, pero tiene información semejante. Estos valores de resonancia y antiresonancia son los que intervienen directamente en el cálculo de k_p y d_{31} .

No obstante, para el cálculo más preciso de las propiedades piezoeléctricas, después de haber capturado los datos, éstos se procesaron en un programa iterativo, donde se modeló el

comportamiento del material [13-16]. En el modelo se incluyen las dimensiones de la muestra, así como su densidad. En la **Figura 9** se presenta una curva experimental y su correspondiente modelación para una muestra circular de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT).

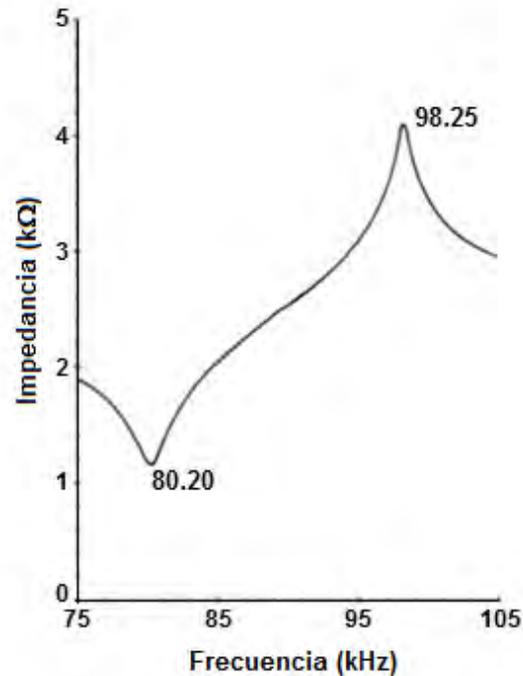


Figura 8. Curva de impedancia en función de la frecuencia para una muestra de PZT.

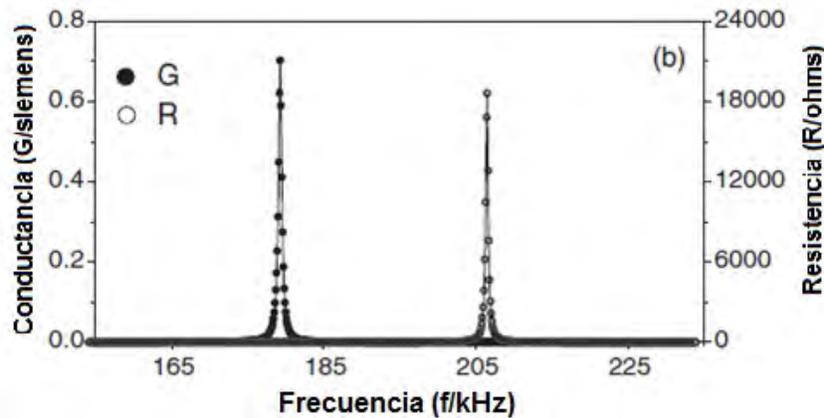


Figura 9. Conductancia y resistencia, experimental y ajustada en una muestra circular de PMN-PT [19].

Como las mediciones piezoeléctricas se realizaron en muestras circulares que se polarizaron en la dirección del espesor, las ecuaciones que se utilizan para el modelado de la resonancia en el modo radial son [13].

$$Y = G + iB$$

$$Y = i \left(\frac{2\pi^2 f_a^2}{t} \right) \varepsilon_{33}^T + 2d_{31}^2 \left(\frac{C_{11}^P}{\frac{1}{2 - \mathfrak{S}_1 \left[2\pi f_a \sqrt{\frac{p}{c_{11}^P}}} \right]} - \frac{1}{\sigma^P}} \right)$$

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

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

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

Donde Y es la admitancia, G la parte real y B la parte imaginaria, las funciones J y \mathfrak{S} son las funciones de Bessel, f_a es la frecuencia de antiresonancia, c_{11}^P es la capacitancia, σ^P es el coeficiente de Poisson, el superíndice P indica el elemento de la matriz comprimida. Este método para determinar las propiedades de un material piezoeléctrico tiene la característica que incluye las pérdidas dieléctricas, esto implica que los valores calculados de las propiedades piezoeléctricas son más próximos a los reales, que si únicamente se incluyeran los valores de las frecuencias de resonancia y antiresonancia dentro de las fórmulas. Esto se mostrará en la sección de resultados, subrayando la diferencia que existe en el valor de k_p . Con la finalidad de comparar estos datos, también se calculará k_p con la siguiente fórmula [17].

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

Donde f_r y f_a son las frecuencias de resonancia y antiresonancia, respectivamente.

Por otra parte, el parámetro denominado “pérdidas dieléctricas” o $\tan \delta$, representa indirectamente la magnitud de la conducción en el material. Esta conducción se atribuye a la existencia de campos eléctricos internos, es decir, dentro de los granos que constituyen el material, además de la existencia de sitios vacantes que incrementan la conductividad. Por lo cual es importante observar la magnitud de las pérdidas en las transiciones, su dispersión respecto de la frecuencia y su variación con la temperatura.

1.4. Materiales con propiedades ópticas

El KNbO_3 al ser dopado con tierras raras y metales de transición modifica la su estructura electrónica con lo que las bandas de valencia y de conducción del material, son alteradas. Al dopar la matriz con especies químicas diferentes, se crean nuevos niveles de energía, cambiando así la brecha de energía prohibida “gap” provocando que la energía de excitación se reduzca. Este efecto permite que los electrones en la banda de valencia requieran una menor energía para saltar a la banda de conducción. Los electrones excitados, a su vez, dejan atrás niveles de energía no ocupados, es decir huecos, en la banda de valencia.

Cuando un haz de fotones incide en la superficie de un sólido ciertas interacciones toman lugar, las cuales están regidas por la teoría cuántica. De acuerdo al principio electromagnético de radiación de Huygens, cuando un fotón entra en contacto con un sólido, los vectores del campo eléctrico y magnético del fotón interactúan con los electrones de los átomos que conforman el sólido, creando ondas secundarias, que se denominan difractadas, lo cual depende de la naturaleza del sólido.

La radiación electromagnética al interactuar con la materia puede ser reflejada, transmitida o absorbida total o parcialmente. En el caso de la absorción, la energía del fotón cambia la energía del átomo o molécula con la que interactúa. En la transmisión el fotón pasa a través del sólido, y asumiendo que el sólido es totalmente transparente a la longitud de onda del fotón no existen interacciones. En la reflexión el fotón puede experimentar colisiones elásticas e inelásticas con los átomos del sólido. En el mecanismo elástico la longitud de onda del fotón reflejado no cambia, mientras que en las colisiones inelásticas sí ocurre un cambio en la longitud de onda del fotón. Dicha variación de longitud de onda se debe a un proceso de intercambio de energía entre el fotón y el sitio del átomo o de la molécula del sólido. Como resultado de ese intercambio de energía, si el fotón transfiere energía al átomo o molécula éstas pasan a un estado excitado en el cual un electrón es promovido a un nivel de energía superior. Si la longitud de onda del fotón emitido no cambia se dice que el fotón es reflejado elásticamente.

Rayleigh mostró que la intensidad de la luz dispersada elásticamente es inversamente proporcional a la longitud de onda elevada a la cuarta potencia según se describe en la siguiente ecuación.

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 N \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta)$$

Por su parte Raman demostró que una parte minoritaria de los fotones dispersados pueden tener una longitud de onda ligeramente menor (Stokes) o mayor (anti-Stokes) que la de los fotones incidentes lo que se conoce como dispersión inelástica o Raman. Las diferencias de energías entre los fotones incidentes y los dispersados inelásticamente se relacionan con cambios en los estados vibracionales o fonones del material dispersor.

A continuación, se describirán los procesos de absorción de luz que promueven transiciones electrónicas en la materia.

En los sólidos, la absorción resonante del fotón no ocurre a menos que la energía sea mínima (entre 1.75 a 3 eV) **Figura 10**. Además, si el sólido refleja fotones con un amplio intervalo de energías, se dice que se tiene un sólido blanco. Por tanto, los sólidos inorgánicos se pueden dividir en dos clases: los que absorben luz (pigmentos) y aquellos que emiten luz después de un proceso de absorción, llamado excitación, (fosforescentes o láseres de estado sólido). En ambos casos se puede controlar la cantidad del ion del metal de transición para controlar la propiedad de absorción o emisión del sólido. Tomando en cuenta que cada átomo tiene su propia capa interna electrónica, además, de todas las contribuciones dadas por los enlaces ya sean covalentes, iónicos o ambos.

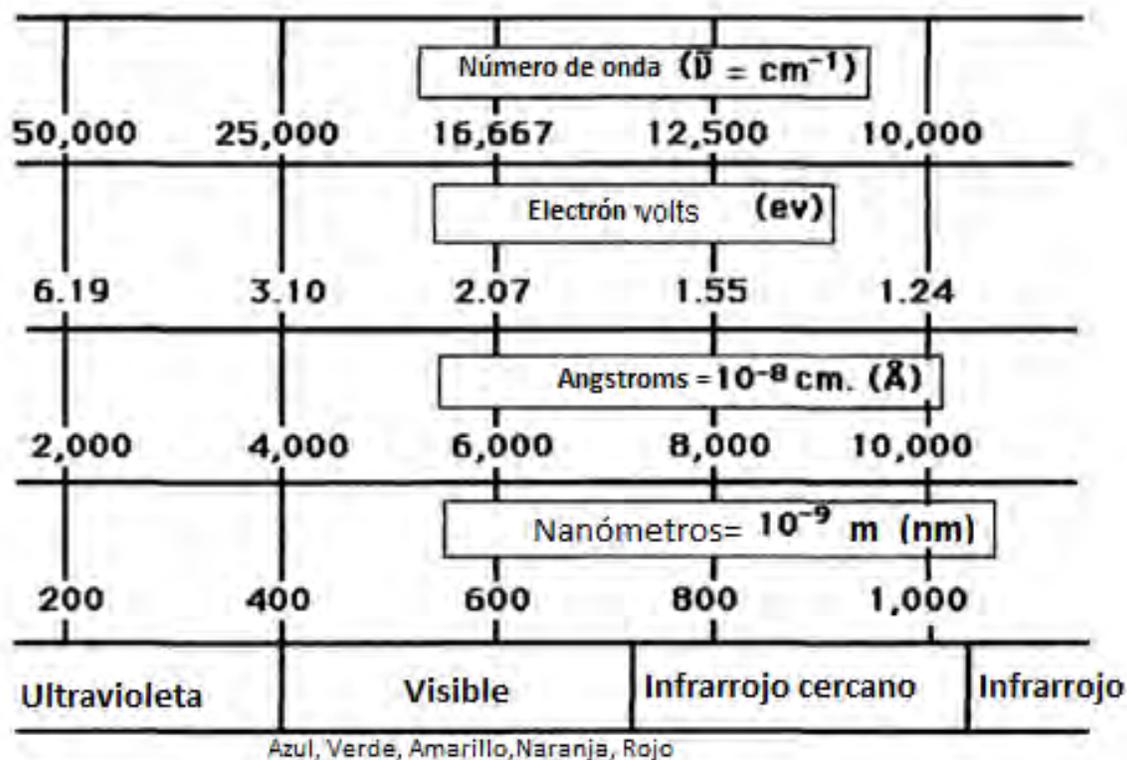


Figura. 10. Espectro electromagnético y sus unidades de medida para intereses ópticos.

Adicionalmente, cuando dos compuestos reaccionan en estado sólido para formar un nuevo compuesto los electrones de enlace se redistribuyen dentro de bandas de energía definidas del nuevo compuesto, tales bandas son llamadas zonas de Brillouin [11].

La temperatura juega un papel importante en las transiciones electrónicas, por ejemplo, al cero absoluto, todos los electrones están en la banda de valencia, mientras que en la banda de conducción solo existen niveles vacíos. Conforme aumenta la temperatura, existe una mayor probabilidad de que se ocupe un nivel de energía en la banda de conducción. Por otro lado, la conductividad se debe al número de átomos de dopantes y dentro de un cierto intervalo de temperaturas la conductividad es independiente de ésta, lo cual se prefiere para la fabricación de algunos dispositivos [11].

Existen tres términos que se deben de definir para el estudio de las propiedades ópticas:

Luminiscencia
Fluorescencia
Fosforescencia

La luminiscencia se puede definir generalmente como la absorción de un fotón de alta energía y la emisión de un fotón con una energía menor (a este fenómeno se le llama proceso de Stokes), la fluorescencia es un caso particular de la luminiscencia, la emisión de fluorescencia generalmente tiene lugar dentro del intervalo de luz visible, aunque puede darse también en el infrarrojo cercano.

La fosforescencia involucra un proceso donde el fotón es absorbido pero la re-emisión es retrasada. Este retraso puede estar en función del metal de transición empleado o en función de los defectos del cristal, incluyendo vacancias, las cuales actúan como trampas de energía por un tiempo, por lo cual se requiere saber el tiempo de retraso asociado a la luminiscencia o a la fluorescencia, llamado vida media, el cual es un proceso exponencial, pero los tiempos para cada fenómeno óptico son diferentes:

De 10^{-9} segundos a 10^{-3} segundos se considera fluorescencia.

De 10^{-3} s a 100 s es considerado fosforescencia.

Para describir los estados energéticos de los cationes ópticamente activos se usará los términos de Russell-Saunders, el cual considera los números cuánticos para cada catión empezando con el momento angular (l), después el número cuántico de espín (s), y el número cuántico magnético. El momento total de cualquier electrón es caracterizado por $j = l + s$. Ya que en el átomo se involucra más de un electrón debemos sumar los momentos angulares y el espín de los electrones para dar un valor único, por lo cual los momentos angulares son vectorialmente sumados, con lo cual el momento total cambia de expresión a $J = L + S$. Mientras que el término resultante para el espín es $2S+1$, para finalmente definir el término central que se ocupa para describir un estado energético en el campo de la óptica.

$$^{2S+1}L_{J=L+S}$$

Los términos de L son asignados como se muestra la **Tabla 1**.

Valores de L	Término
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G

Tabla 1. Relación entre los valores del número cuántico L y el término designado para su notación óptica.

Una vez que los valores de L y S son conocidos es posible conocer el término de más baja energía usando la regla de Hund.

- 1.- Para una configuración dada, el término con mayor multiplicidad permanecerá en baja energía
- 2.- Para un término de multiplicidad dada, el término con el valor más grande de L será el de menor energía.

La justificación física para esta última regla es que cuando L es grande los electrones se encuentran libres unos de otros, por lo cual experimentan menos repulsión

Para calcular las energías de cada término se debe evaluar las repulsiones electrón – electrón, lo cual lleva a resolver complicadas integrales sobre orbitales ocupados por electrones. No obstante, todas las integrales para una configuración dada pueden ser colectadas en tres combinaciones específicas, así como la repulsión electrónica y la configuración electrónica puede ser expresada en función de esas tres cantidades. Las tres combinaciones de integrales son llamadas los parámetros de Racah y denotados como A, B y C. El parámetro A corresponde al promedio de la repulsión inter-electrónica, mientras B y C son relacionadas a la energía de repulsión entre los electrones d.

Cada derivación dada para cada configuración tiene una energía que puede ser expresada como una combinación lineal de los parámetros de Racah.

Lo anterior está relacionado con átomos libres, por otra parte, tenemos los compuestos, los cuales implican una relación entre el ligante y el campo cristalino del metal, éstas transiciones se caracterizan por depender del parámetro divisor ligante – campo Δ_0 , en estos casos las repulsiones electrón – electrón son difíciles de determinar, sin embargo, tomando en cuenta dos casos extremos se puede simplificar. En el límite de campo débil, Δ_0 es débil y la interacción electrón – electrón se vuelve importante y por tanto los parámetros de Racah que se toman en cuenta son B y C. En campo fuerte la interacción ligante - campo es tan fuerte que las interacciones electrón – electrón son despreciables, tal que el término de la energía es dado por Δ_0 [18].

El desdoblamiento del campo cristalino en la capa f electrónica de las tierras raras da lugar a la dispersión de los estados de energía, los cuales son nombrados mediante los diagramas

de Dieke (**Figura 11**), los cuales son usados para niveles de energía y transiciones radiactivas de los lantánidos y actínidos, considerando interacciones entre los núcleos y los electrones.

Por ejemplo, la configuración electrónica del Eu^{3+} es: $[\text{Xe}] 4f^6$ por lo tanto tiene un electrón en 6 de los 7 niveles de m_l 3, 2, 1, 0, -1, -2 y la suma total da 3, lo que corresponde a un $L = 3$ correspondiente al término F, el número S, corresponde al espín el cual es $6/2$, con estos números cuánticos construimos el símbolo correspondiente al catión de europio el cual es [9, 19-20]:



Por otro lado, otro tipo de diagrama que relaciona todos los términos para cualquier configuración electrónica y fuerza de la interacción ligante – campo, además de ser el más usado alrededor del mundo es el diagrama de Tanabe – Sugano, en éste el valor de la energía está dado por E/B en función de Δ_0/B donde B es el parámetro de Racah. Algunas líneas en el diagrama de Tanabe – Sugano son curvadas debido a que existen mezcla de términos con la misma simetría las cuales obedecen la ley de no entrecruzamiento.

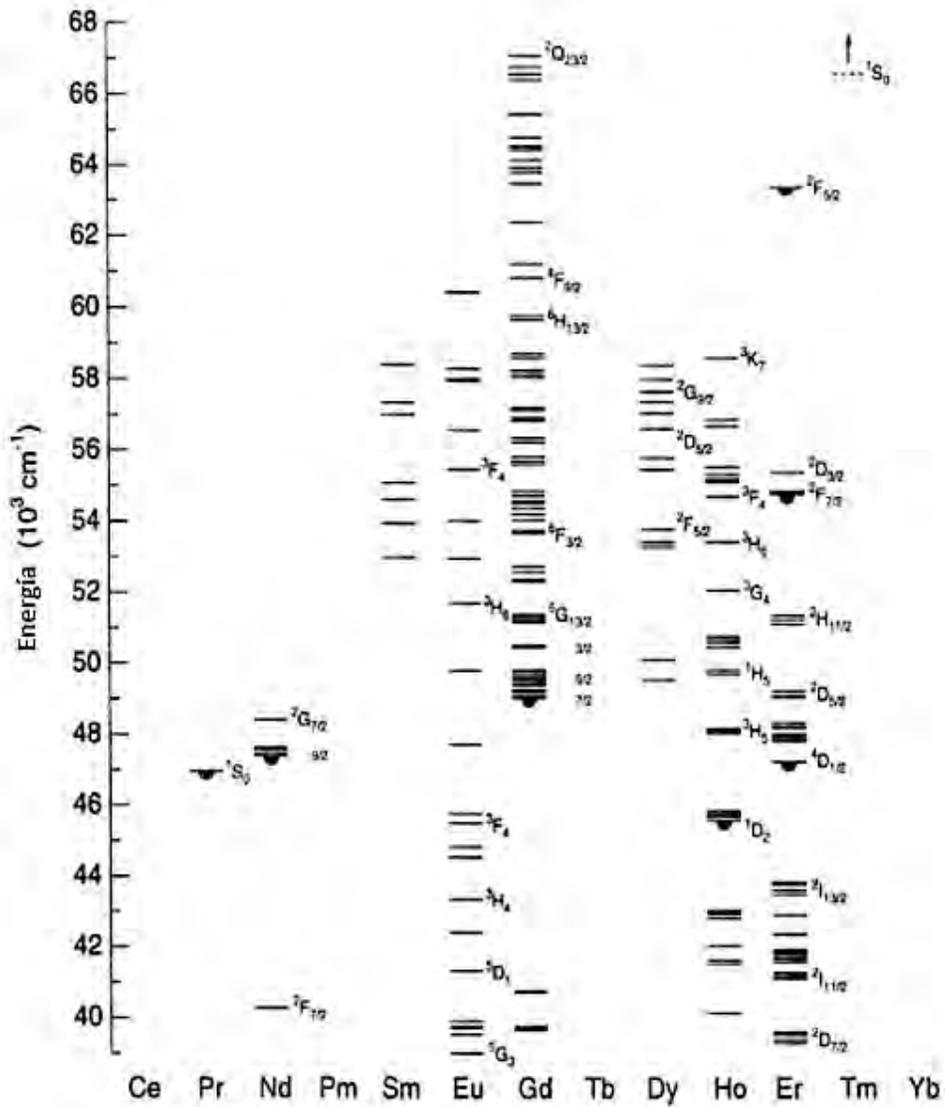


Figura 11. Diagramas de Dieke.

Si el campo del ligante incrementa provoca que dos términos de campo débil con la misma simetría se aproximen, pero no se crucen, en vez de eso se flexionen uno con respecto al otro.

El cero de energía es siempre tomado del valor más bajo en el diagrama, por tanto, las líneas del diagrama tienen cambios en la pendiente abruptos respecto a la base la cual es dependiente del incremento del campo de bajo espín a alto espín.

Para predecir el comportamiento de los diagramas tenemos que tomar en cuenta las transiciones permitidas y las transiciones prohibidas. En particular, aquellas que conllevan el cambio de espín que son prohibidas y las que no. En general las transiciones de espín permitidas dominan la absorción en el espectro UV/visible [18].

1.5. Técnicas de caracterización

1.5.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X fue descubierta en 1912 por Von Laue, su aplicación al estudio de cristales fue principalmente el de proporcionar información sobre el arreglo interno de un cristal.

En 1917 Debye y Scherrer en Alemania y Hull en EUA publicaron sus resultados sobre el desarrollo de un nuevo método de difracción de rayos X conocido como “método de polvos”. Se le llamó así por el uso de una muestra policristalina, que puede tener muchas formas físicas, pero casi siempre es un polvo.

En el estado sólido, las sustancias están formadas por partículas que ocupan posiciones más o menos fijas. Si éstas posiciones se repiten en intervalos regulares en todas las direcciones del espacio, se dice que la sustancia es cristalina; pero si el ordenamiento de posiciones es irregular y a poca distancia, como en los vidrios, se dice que la sustancia es amorfa o vítrea.

Si cada partícula en la estructura de un cristal se representara con un punto elegido de tal forma que cada punto conservara la misma relación con su entorno particular y con sus respectivas celdas unitarias, el conjunto de puntos formaría un arreglo tridimensional regular conocido como red cristalina y las partículas que la constituyen serían los puntos de red.

Un medio cristalino es esencialmente periódico, ya que además de la repetición regular en todo el espacio, contiene elementos de simetría tales como ejes, planos y centros.

Se conocen 7 formas diferentes de celda unidad, cada una de éstas está caracterizada por su simetría; la cual se expresa en 6 parámetros de red; 3 ángulos y 3 módulos de los vectores unitarios o aristas.

Los rayos X se pueden definir como la radiación electromagnética producida por la desaceleración, en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda de los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de 10^{-5} a 10^2 Å, aunque para fines experimentales de 0.5 a 2.5 Å es suficiente.

Al dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de los electrodos acelera los electrones hacia el ánodo. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los ánodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

Durante el impacto es posible producir dos tipos de espectros de rayos X: El continuo y el característico.

El espectro continuo se denomina así porque su intensidad, varía de manera continua con la longitud de onda y de forma análoga para cualquier metal usado como ánodo; posee un límite bien definido en el extremo de longitudes de onda mínimas de acuerdo al voltaje aplicado.

El espectro característico está formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el re-arreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones, de los orbitales más internos, ha sido expulsado. Por ejemplo, la línea K_{α} del espectro característico se debe a una transferencia de un electrón del nivel L al nivel K . En el espectro característico de un elemento existen líneas de las series K, L, M, N , etc. De acuerdo con las transiciones previstas por las reglas de selección.

En la mayoría de los experimentos de difracción se utilizan las líneas de emisión K_{α} del elemento del ánodo. Para aislar las líneas K_{α} se utilizan filtros. Cuando se tiene un tubo de rayos X de cobre, el elemento filtrante es una lámina de níquel, la cual producirá el efecto de atenuar considerablemente el espectro continuo y las líneas K_{β} del cobre, permitiendo así, solo el paso de las líneas K_{α} . Esto se debe a la atenuación que sufre un haz de rayos X al atravesar la materia. En el caso de las líneas K_{β} , obedece a la selección de un filtro cuyo elemento constituyente posee una arista de absorción de rayos X con una longitud de onda ligeramente mayor a la de la línea K_{β} .

La radiación X siempre es parcialmente absorbida al atravesar la materia y la intensidad del haz de rayos X transmitido estará en relación con el coeficiente de absorción másico de rayos X y al grosor del material que está siendo atravesado.

Históricamente la difracción de rayos X se ha tratado de dos maneras. La primera se debe a Von Laue quien desarrolló el tratamiento matemático para explicar la difracción por cristales en una forma compleja y difícil de aplicar. La segunda basada en la ley de Bragg, la cual es mucho más simple y universalmente usada. En ésta se representa a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el fenómeno de difracción.

La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos reflejados de la familia de los planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase.

La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase. Si el espaciamiento interplanar se denomina d , ésta condición se expresa por:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

Ecuación conocida como la ley de Bragg, siendo d la distancia interplanar, θ el ángulo de Bragg y λ la longitud de onda de los rayos X incidentes, **Figura 13**.

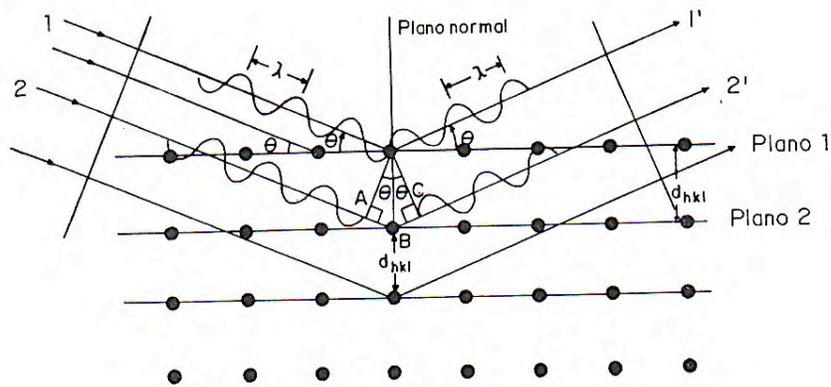


Figura 13. Esquema utilizado para demostrar la ecuación de Bragg.

Experimentalmente, la ley de Bragg se puede comprobar haciendo incidir un haz de rayos X sobre un espécimen policristalino y detectando la radiación difractada sobre una película, en un dispositivo conocido como cámara, que se utiliza en las “técnicas de película”. Otra forma de detectar la radiación difractada es utilizando un contador electrónico, tal como un detector proporcional o de centello. Este arreglo instrumental es conocido como “difractómetro”.

El difractómetro de polvos está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, el cual está acoplado a un sistema de conteo y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. En el goniómetro se utiliza un porta-muestras plano situado tangencialmente en el círculo de enfoque que contiene la fuente de rayos X monocromáticos y el contador.

La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos, los cuales son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo o más comúnmente en una gráfica de intensidad vs ángulo de difracción, a la que se le denomina difractograma.

El haz de la radiación emitida por la fuente del tubo de rayos X, pasa a través de unas placas paralelas, una rejilla de divergencia e irradia la superficie plana del espécimen. Todos los rayos difractados en el ángulo de Bragg, por los cristalitas con la orientación adecuada, convergen en la rejilla receptora, en el conjunto de placas paralelas y finalmente en el detector [21].

1.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En esta técnica de microscopía se utilizan haces de electrones, en lugar de radiación visible como en el caso del microscopio óptico. 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, por lo cual la longitud de onda es muy pequeña, lo que provoca un gran aumento y un elevado poder resolutivo.

Lentes magnéticas focalizan el haz de electrones y forman la imagen. La geometría de los componentes del microscopio electrónico es, esencialmente, igual que la del microscopio óptico. Existen dos tipos de microscopía electrónica, la de transmisión y la de reflexión.

La microscopia electrónica de barrido (MEB), es una microscopia electrónica de reflexión y es una de las herramientas de investigación más importantes en la actualidad. La superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones y el haz que es dispersado se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (una pantalla similar al monitor de la TV). La imagen que aparece en la pantalla representa las características de la muestra [21-22].

1.5.2.1. Microanálisis en microscopia electrónica

La señal más utilizada en un microscopio electrónico de barrido es la que proviene de las emisiones secundarias (**Figura 12**), los rayos X emitidos por la muestra se utilizan para el análisis químico elemental de la muestra, ya que son característicos para cada elemento constituyente de una muestra.

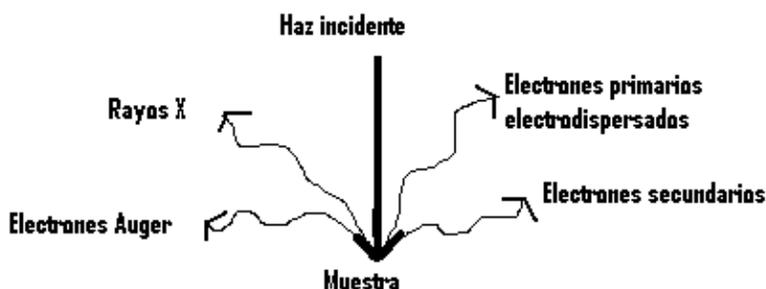


Figura 12. Diferentes tipos de emisiones secundarias provocadas por el haz incidente de electrones.

La emisión de rayos X característicos se produce cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, la muestra absorbe energía de la radiación incidente y se excita, cuando los electrones excitados regresan a sus estados basales la muestra emite radiación en longitudes de onda dentro del intervalo de los rayos X, esto ha dado lugar a que el análisis en microscopia electrónica sea una técnica muy importante para la caracterización de todo tipo de materiales sólidos.

En un difractograma de rayos X, la medida de la longitud de onda o de la energía, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir realizar un análisis cualitativo. Mientras que la medida de los fotones de rayos X emitidos por segundo permite realizar un análisis cuantitativo.

Para analizar una muestra se debe elegir entre dos métodos diferentes:

1. Medida de la longitud de onda de los rayos X, con un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda, denominado microsonda electrónica.
2. Medida de la energía de los rayos X característicos, con un espectrómetro de dispersión de energías (Energy Dispersive Scattering, EDS). Este tipo de medición, aunque menos precisa que la anterior, es actualmente el sistema más utilizado [22].

1.5.3. Resonancia paramagnética de espín (EPR)

La Resonancia Paramagnética del Electrón o del Espín (RPE o en inglés EPR, Electron Paramagnetic Resonance, o SPR, Spin Paramagnético Resonance) puede ser considerada una extensión del experimento de Stern-Gerlach, quienes mostraron que un átomo con un momento magnético neto puede tomar orientaciones discretas en un campo magnético. Posteriormente, Uhlenbeck y Goudsmit relacionaron el momento magnético con el espín electrónico.

El diagrama de bloques de un equipo de EPR común se muestra en la **Figura 13**.

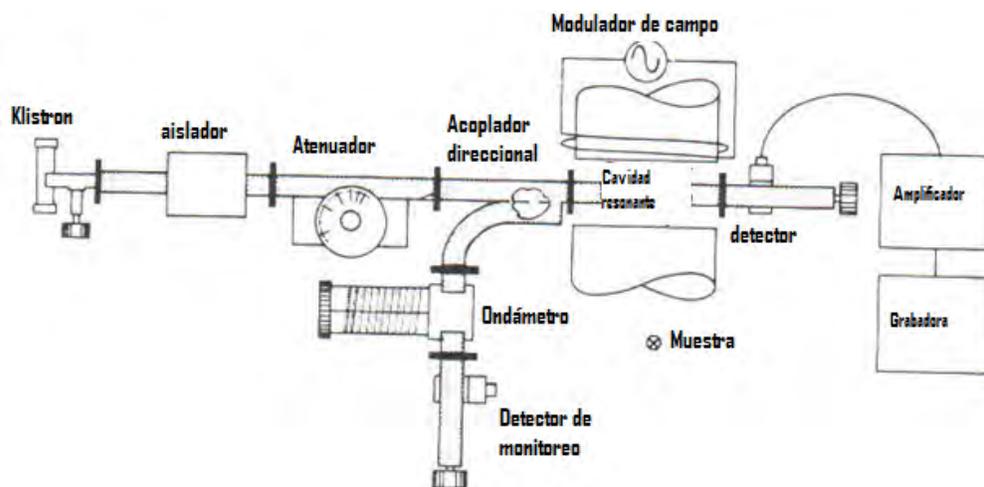


Figura 13. Diagrama de bloques del equipo de resonancia paramagnética de espín.

La radiación electromagnética puede ser considerada como la suma de campos magnéticos y eléctricos que oscilan mutuamente perpendiculares en la dirección de la propagación.

Una molécula que contiene dipolos magnéticos puede interactuar con la componente magnética de la radiación de microondas. Normalmente cuando una molécula es irradiada con microondas, sobre un amplio intervalo de frecuencias, no se encuentran absorciones atribuidas a una interacción magnética. Si de todos modos, la muestra de interés es colocada en un campo magnético estático, absorciones atribuibles a las transiciones del dipolo magnético pueden ocurrir a una o más frecuencias características, ya que los dipolos

magnéticos en una molécula son asociados tanto a electrones como a núcleos. Los dipolos magnéticos surgen del momento angular neto electrónico o nuclear.

Los momentos magnéticos atribuidos al electrón surgen del momento angular de espín o del momento angular orbital o de la combinación de éstos. En el 99% de los casos el dipolo magnético se debe al momento angular de espín. La absorción resonante de la radiación en un campo magnético estático es llamada resonancia paramagnética. El término resonancia es apropiado, ya que la separación de los niveles de energía coincide con la energía de la radiación monocromática incidente. Las transiciones resonantes entre los niveles de energía de los dipolos de espines electrónicos son sujetos de estudio en esta espectroscopia.

La espectroscopia de resonancia de espín electrónico es una técnica aplicable sólo a sistemas con un momento angular neto, los cuales incluyen:

1. Radicales libres en estado sólido, líquido y gaseoso.
2. Algunos defectos puntuales (imperfecciones cristalinas localizadas) en sólidos.
3. Biradicales (dos radicales que están lo suficientemente alejados, lo que provoca que no interaccionen entre sí).
4. Sistemas donde existen dos electrones desapareados.
5. Sistemas con tres o más electrones desapareados.
6. La mayoría de los iones de metales de transición y tierras raras.

El concepto básico de la técnica de EPR es análogo al de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (NMR por sus siglas en inglés), pero en éste caso los que son excitados, precesan y tienen tiempos de relajación, son los espines electrónicos en vez de los espines de los núcleos atómicos. Debido a que la mayoría de las moléculas estables tienen sus electrones apareados, la técnica de EPR es de uso menor en comparación con la técnica de NMR. Sin embargo, la limitación de la técnica hacia especies paramagnéticas hace que ésta técnica sea muy específica, ya que los disolventes químicos o soportes no introducen ninguna interferencia en el espectro de EPR.

Como se sabe, todos los electrones tienen un momento magnético y un número cuántico $s=1/2$, con sus correspondientes componentes magnéticas $m_s=+1/2$ y $m_s=-1/2$. En presencia de un campo magnético externo (B_0), los momentos magnéticos se alinean paralelamente ($m_s=-1/2$) o antiparalelamente ($m_s=+1/2$) al campo, cada alineamiento tiene una energía específica (efecto Zeeman). Los que se alinean paralelamente corresponden al estado de baja energía, y su separación entre el estado de baja y el de alta energía está dado por:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0$$

Donde g_e es el factor g del electrón y μ_B es el magnetón de Bohr. Esta ecuación implica que la división de los niveles de energía es proporcional a la fuerza del campo magnético, como se muestra en la **Figura 14**.

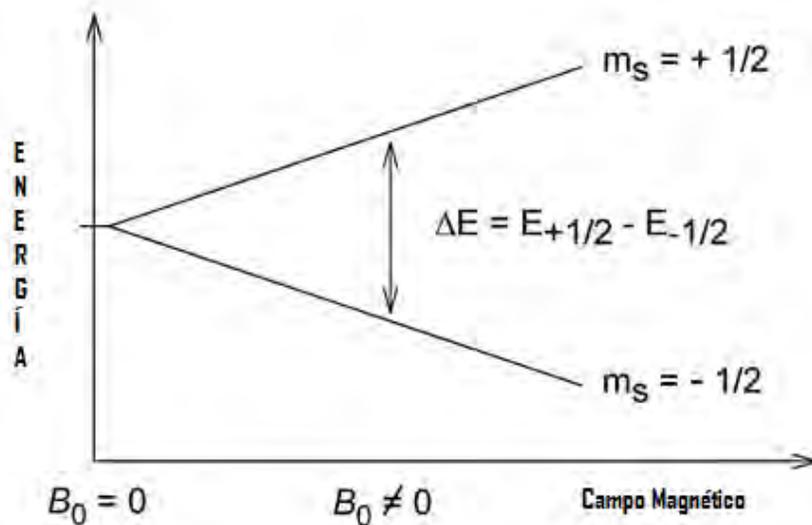


Figura 14. División de los niveles de energía de las componentes magnéticas debido al campo magnético.

Un electrón desapareado puede moverse entre los dos niveles de energía por cualquier radiación electromagnética absorbida o emitida que cumpla la condición de

$$\varepsilon = \Delta E = h\nu = g_e\mu_B B_0$$

Donde ε es la energía, resultando así la ecuación fundamental de la espectroscopia EPR:

$$h\nu = g_e\mu_B B_0$$

En principio, el espectro de EPR puede ser generado por un fotón con cualquier frecuencia incidente en la muestra mientras el campo magnético permanezca constante, o viceversa. En la práctica, usualmente la frecuencia es la que se fija.

Una muestra con un grupo de centros paramagnéticos, los cuales son expuestos a una frecuencia fija. Al incrementar el campo magnético externo, la brecha entre los estados de energía $m_s=+1/2$ y $m_s=-1/2$ es ampliado hasta que se iguala con la energía de las microondas, representado por una flecha doble en la figura 24. En este punto, los electrones desapareados pueden moverse entre sus dos estados de espín. Puesto que no suelen haber más electrones en el estado bajo, debido a la distribución de Maxwell-Boltzmann, hay una absorción neta de energía, y es ésta absorción, la que es monitoreada y convertida en un espectro de EPR.

Un ejemplo de cómo la ecuación $h\nu = g_e\mu_B B_0$ puede ser aplicada, se tiene al considerar el caso de un electrón libre, para el cual tiene $g_e = 2.00023$ y produce un espectro de dos diferentes formas como se muestra en la **Figura 15**.

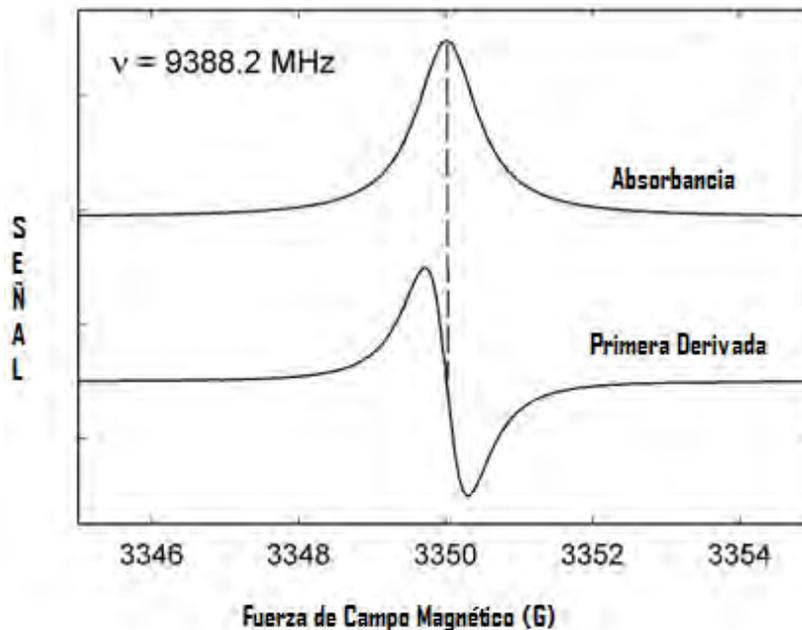


Figura 15. Espectro característico de EPR y su primera derivada.

Para la frecuencia de microondas de 9388.2MHz, la posición de resonancia predicha es un campo magnético cercano a $B_0 = h\nu / g_e \mu_B = 0.3350$ tesla = 3350 gauss.

Debido a las diferencias de las masas entre el núcleo y los electrones, los momentos magnéticos son substancialmente mayores a la cantidad correspondiente de núcleos, de manera que una frecuencia electromagnética mayor es necesaria para provocar la resonancia del espín de un electrón que con un núcleo, es un campo magnético idéntico [23].

1.5.3.1. Parámetros espectrales

En un sistema real, los electrones se encuentran asociados con uno o más átomos, lo que puede conllevar a que:

1. Un electrón desapareado pueda ganar o perder su momento angular, lo cual cambiaría el valor de su factor g, causando que difiera del valor de g_e . Esto es especialmente importante para sistemas químicos con iones metálicos de transición.
2. Si un átomo con un electrón desapareado se asocia con otro con un valor de espín nuclear diferente de cero, se afecta el momento magnético del electrón. Esto nos lleva al fenómeno de acoplamiento hiperfino, análogo al acoplamiento J en RMN, dando lugar a la división de la resonancia EPR en dobletes, tripletes, etc.

3. Las interacciones de los electrones desapareados con el ambiente químico influye en la forma de la línea espectral de EPR.
4. El factor g y los acoplamientos hiperfinos en un átomo o molécula no puede ser el mismo para todas las orientaciones de los electrones en la presencia de un campo magnético externo. Ésta anisotropía depende de la estructura electrónica del átomo o de la molécula, lo cual puede facilitar información sobre el orbital atómico o molecular que contiene el electrón no apareado [23].

1.5.3.2. El factor g

El conocimiento del factor g puede dar información de la estructura electrónica de los centros paramagnéticos. Ya que un electrón desapareado responde no sólo al campo magnético aplicado B_0 , sino también a cualquier campo magnético local debido a moléculas o átomos. El campo efectivo es entonces proporcional a:

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$$

Donde σ incluye los efectos de los campos locales, y por tanto la condición de resonancia $h\nu = g_e\mu_e B_{eff}$ es reescrita como:

$$h\nu = g_e\mu_e B_{eff} = g_e\mu_e B_0(1 - \sigma)$$

El valor de $g_e(1 - \sigma)$ es denotado como g y llamado simplemente como el factor g , por lo cual la ecuación final de resonancia es:

$$h\nu = g\mu_e B_0$$

Esta última ecuación es usada para determinar g en los experimentos de EPR mediante la medida de los campos y las frecuencias donde ocurre la resonancia. Si g no es igual a g_e implica que el momento angular del espín del electrón desapareado difiere del valor del momento angular del electrón libre. Ya que el valor del momento magnético del espín es constante (aproximadamente un magnetón de Bohr), entonces el electrón debe ganar o perder su momento angular a través del acoplamiento espín-orbita. Debido a que, si los acoplamientos de espín-orbita se comprenden bien, la magnitud del cambio da información sobre la naturaleza de los orbitales atómicos o moleculares que contienen al electrón desapareado [23].

Por tanto, la técnica de resonancia paramagnética de espín es la que describe la absorción de microondas por iones paramagnéticos en un campo magnético específico o característico. Además el espectro de EPR se obtiene (en nuestro caso) mediante el barrido

de un campo magnético externo, y casi siempre se registra en una frecuencia de microondas fija, en el intervalo de 9 – 10GHz, llamada la banda X.

Las muestras que pueden ser analizadas mediante ésta técnica son monocristales, soluciones, polvos y soluciones congeladas. Los experimentos son realizados fácilmente a bajas, altas y algunas veces a muy altas temperaturas.

Los iones observados comúnmente mediante esta técnica son los de los metales de la primera serie de transición como V^{4+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} [3].

1.6. Métodos experimentales para la síntesis de $KNbO_3$ y $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ y sus soluciones sólidas

1.6.1. Síntesis en estado sólido

Las reacciones químicas en estado sólido, se definen como las que tienen lugar exclusivamente en una sola fase sólida, aunque, se pueden incluir las que involucran igualmente otras fases en diferentes estados físicos, ya sea como reactivos de partida o productos de la reacción siempre y cuando intervenga al menos un material en estado sólido.

Las 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 no están en 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 las reacciones es en general mucho más elevada 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 el transporte de masa depende de los defectos del sólido, especialmente en la superficie, así como del transporte en fase vapor en las regiones entre las partículas.

Los casos más simples de reacciones 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 el 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 existen más fases cristalinas que en un inicio y que por tanto pueden coexistir fenómenos difusionales y contra-difusionales de los iones entre las distintas fases.

Entre las reacciones de estado sólido están las reacciones de 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. Todos ellas producen el óxido metálico y dióxido de carbono, excepto los nitratos que producen diferentes tipos de óxidos de nitrógeno [24].

1.6.2. Método de horneado

Después de revisar y experimentar los métodos de obtención del compuesto KNbO_3 y observar que los reactivos son muy costosos (co-precipitación) o que el equipo es también costoso (hidrotermal). Este trabajo propone el desarrollo de un nuevo método para la síntesis, el cual ha sido probado para la obtención de fases puras de KNbO_3 , KTaO_3 , NaNbO_3 y NaTaO_3 , y de los cuales la patente se encuentra en trámite MX/a/2011/012552.

El método fue desarrollado en mi tesis de licenciatura en Química [25] y combina el método hidrotermal y la co-precipitación, aunque, no se usa autoclave para la síntesis, en este caso se utiliza un vaso de teflón el cual se llena hasta la mitad con una disolución concentrada de potasa o sosa (KOH o NaOH) mientras que el óxido de niobio o de tantalio se encuentran en estado sólido dispersados en la disolución, no obstante hay que recordar que las constantes de formación y de disociación de los compuestos aumentan con la temperatura lo cual sucede al calentar a $185\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 a 7 horas, provocando así que tanto las constantes de disociación del óxido de niobio (en nuestro caso), como las constante de formación del KNbO_3 se eleven a tal punto que la reacción sea favorecida, sumando a esto el contacto entre los iones que contienen la disolución, lo cual resulta en la formación de un precipitado con aspecto de gel (potasa solidificada). Posteriormente el sólido se lava con agua destilada hasta pH neutro, obteniendo así un sólido altamente cristalino con un tamaño de partícula de alrededor de 200 nm [25-26].

1.6.3. Sinterización

El proceso de sinterización es un tratamiento térmico para enlazar partículas en una estructura coherente predominantemente sólida, a través de fenómenos de transporte de masa que casi siempre ocurren a escala atómica. Esta unión conduce a mejorar la resistencia y disminuir la energía del sistema. Este proceso es irreversible en que participan muchos factores.

Existen varios procesos de sinterización, siendo los principales los siguientes:

- a) Sinterización por estado sólido, que está gobernado por procesos de difusión, pero no hay reacción de estado sólido, ni cambio de composición o de estado. Generalmente inicia a la temperatura de Tamman, que es aproximadamente a 0.55 o 0.60 del punto de fusión del componente.

- b) Sinterización con fase líquida. En este proceso una pequeña cantidad de líquido favorece el reordenamiento de los granos y produce la densificación a través de un empaquetamiento más eficiente.
- c) Sinterización por flujo viscoso. Es aplicado en la densificación de vidrios o materiales amorfos, donde el transporte de materia, se realiza por un mecanismo de flujo viscoso.

Los tres fenómenos básicos que ocurren durante el proceso de sinterización son:

1. La formación de cuellos
2. La contracción de poros
3. Crecimiento de granos

Estos se originan por la disminución de la energía libre en las superficies, en las fronteras de grano y en las fases.

La primera etapa en el proceso de sinterización es la adhesión, donde las partículas entran en contacto puntual, después de esto se da lugar a la formación de cuellos y a su crecimiento. Virtualmente no hay aumento en el tamaño de las partículas y la densificación prosigue con el aumento de tamaño de los cuellos de sinterización. Este proceso continúa hasta que los diámetros del cuello han aumentado entre un quinto y un tercio del diámetro de las partículas. Esta etapa finaliza cuando se alcanza una contracción de 3-5%, con un aumento de la densidad de alrededor 65% con respecto a la teórica.

En la etapa de contracción de poros el área superficial disminuye debido a la difusión de átomos, desde las fronteras de grano recién formadas hacia la superficie del poro. La geometría de los poros y de las fronteras de grano controla la velocidad de sinterización. La porosidad o estructura de poros es continua e interconectada. El intervalo de densidad relativa es de 65% a 90%.

La densificación se lleva a cabo por la eliminación de poros cerrados o no conectados y por el crecimiento de grano. La interacción entre poro y fronteras de grano puede hacer que los poros retarden el crecimiento de grano, que los poros sean arrastrados por el movimiento de fronteras de grano durante cualquier crecimiento de grano o que las fronteras de grano puedan alejarse de los poros, dejando poros aislados en el interior del grano.

La velocidad de sinterización disminuye continuamente y es muy sensible a la morfología de frontera de grano, en la mayoría de los materiales, la distribución en el tamaño de partícula y el empaquetamiento crean una distribución en el tamaño de poro. Con tiempos de sinterizado prolongados, el número de poros disminuye y su tamaño aumenta, aunque la porosidad total podría incrementar. Las diferencias en la curvatura del poro llevarán al crecimiento de los poros grandes a expensas de los poros pequeños, menos estables. Este proceso se conoce como Madurado de Ostwald (Ostwald ripening).

La consecuencia principal de las fronteras de grano, es promover el crecimiento de grano y el del poro durante la sinterización, un proceso conocido como engrosamiento. En este proceso no hay cambio dimensional neto, pero sí una gran reducción en el área superficial y

un aumento en la consolidación del compacto. Sin embargo, no hay densificación, ya que el engrosamiento ofrece una ruta alternativa por la cual, se reduce la energía libre de las partículas.

Es común que en los procesos de sinterización se observen conjuntamente la densificación y el engrosamiento. Esto conduce a cambios complejos en el tamaño, en la forma de la porosidad y el tamaño de grano. El balance entre las velocidades de engrosamiento y de densificación determina la microestructura y las propiedades de los materiales sinterizados.

La atmósfera se puede modificar para mejorar la velocidad de sinterización, ya que el transporte en fase vapor es más rápido que a través del sólido. La solubilidad del gas (difusión del gas en el grano) particularmente cuando el gas queda atrapado en los poros aislados en la etapa final, afecta el desarrollo microestructural y la densificación. En particular la presión parcial de oxígeno afecta la concentración de defectos, y por tanto la difusividad en los óxidos cerámicos [27].

Este proceso es necesario, ya que los materiales ferroeléctricos, no pueden ser caracterizados eléctricamente en forma de polvos (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 cristalitos y aumentando el contacto entre las paredes de grano de los mismos. El proceso de sinterización es muy delicado, ya que al aumentar la 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 la estructura cristalina y las propiedades ferroeléctricas se encuentran íntimamente ligadas [28].

Referencias

1. María Elena Villafuerte-Castrejón, Emilio Morán, Armando Reyes-Montero, Rodrigo Vivar-Ocampo, Jesús-Alejandro Peña-Jiménez, Salvador-Oliver Real-López and Lorena Pardo, Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge, *Materials*, 2016, vol. 9, **21**; doi: 10.3390/ma9010021.
2. Vladimir Fedoroven, *Ceramics Science and Technology*, Ralf Ridel y I-Wei Chen; Wiley-VCH, 2010, Vol. 2, pp. 257-293.
3. Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, primera edición, CengageLearning. 1987, pp. 430 – 431, 811 – 826.
4. C.W. Ahn, C.H. Choi, H.Y. Park, S. Nahm, S. Priya, Dielectric and piezoelectric properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, pp. 6784– 6797.
5. Rigoberto López Juárez, Tesis de Doctorado. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, 2011.
6. Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59, pp. 241–244.
7. Yuhuan Xu, *Ferroelectrics Materials and their Applications*, North-Holland, USA, NY, primera edición, 1991, pp. 1 – 36.
8. *Piezoelectrics Ceramics Sensors*, Murata Innovator in Electronics, Murata Manufacturing Co., Ltd. Cat. No. P19E-8.
9. Carol Zwick Rosen, Basavaraj V. Hiremath, and Robert Newnham, *Piezoelectricity*, Key papers in physics No 5, American Institute of Physics: New York, NY, 1992, pp. 34, 206 – 207.
10. Decarpigny, J.-N., Hamonic, B. and Wilson, O.B., Jr., The design of low-frequency underwater acoustic projectors: present status and future trends, *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 1991, vol. 16, **1**, pp. 107 – 122.
11. R. C. Ropp, *Studies in inorganic Chemistry 21*, Luminescence and solid state, 2004, segunda edición, Elsevier.
12. Keysight Technologies, *Impedance Measurement Handbook*, sexta edición, 2016

13. John E. Wertz, James R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary theory and Practical Applications*. McGraw-Hill, series in advanced chemistry, 1972.
14. M. Algueró, C. Alemany, L. Pardo, A. M. González. Method for Obtaining the Full Set of Linear Electric, Mechanical and Electromechanical Coefficients and all Related Losses of a Piezoelectric Ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 87, pp. 209–215.
15. C. Alemany, A. M. González, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, J. Mendiola. Automatic Determination of Complex Material Constants of Piezoelectric Lossy Materials in the Radial Mode. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1995, vol. 28, pp. 945–956.
16. Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, L. Wei. Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ – $LiSbO_3$ ceramics. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, vol. 432, pp. 292–298.
17. M. Algueró, C. Alemany, L. Pardo, M. Pham-Thi. Piezoelectric Resonances, Linear Coefficients and Losses of Morphotropic Phase Boundary $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbTiO_3$ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 88, pp. 2780–2787.
18. Atkins, Peter; Overton, Tina; Rourke, Jonathan; Weller, Mark; Armstrong, Fraser; Salvador, Paul; Hagerman, Michael; Spiro, Thomas; Stiefel, Edward (2010). *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, quinta edición. New York: W.H. Freeman and Company.
19. B. N. Figgis, *Introduction to Ligands Fields*, 1966, primera edición, London, John Wiley & Sons.
20. René T. Wegh, Andries Meijerink, Ralf-Johan Lamminmäki, Jorma Hölsa, Extending Dieke's Diagram, *Journal of Luminescence*, 2000, vol. 87-89, pp. 1002 – 1004.
21. María A. Castellanos R. *Química Inorgánica*, Martha Sosa, Cuadernos de Posgrado #29, México, D.F., pp. 21 – 43.
22. Stanley L. Flegler, John W. Heckman, Karen L. Klomparens, *Scanning Transmission Electron Microscopy. An Introduction*, W. H. Freeman and Company, USA, New York, 1993, pp. 65 – 71, 173 – 177, 191 – 196.
23. J. R. Pilbrow, *Transition ion electron paramagnetic resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990.

24. *Handbook of Advanced Ceramics*, Shigeyuki Somiya, Fritz Aldinger, Nils Claussen, Richard M. Springgs, Keji Uchino, Kunihito Koumoto, Masayuki Kaneno, Materials Science, 2003, Vol.1, pp. 471 – 479.
25. Jesús Alejandro Peña Jiménez. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, 2010.
26. Javier Calbo Paús, Tesis Doctoral, Universitat Jaume I De Castelló, España, 2003.
27. M. A. Castellanos y P. Quintana. Capítulo 16 Sinterización en Introducción a la Electrocerámica, Ed. José Francisco Fernández Lozano y José de Frutos Vaquerizo, 16-1- 16-11.
28. Mohamed N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, USA, New York, 2008, pp. 1 – 2, 45 – 48.

2. Metodología Experimental

En la presente sección se enlistarán las metodologías utilizadas para la síntesis y sinterización de las soluciones sólidas a base de KNbO_3 y $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ co-dopados con La^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} y Eu^{3+} .

Las series de soluciones sólidas sintetizadas son:

KNbO_3	KN
$\text{K}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	KNL F20
$\text{K}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	KNL F5
$\text{K}_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{Nb}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_3$	KNL F05
$\text{K}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	KNL M5
$\text{K}_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{Nb}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$	KNL M05
$\text{K}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Nb}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$	KNE F3
$\text{K}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Nb}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_3$	KNE F05
$\text{K}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Nb}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$	KNEM3
$\text{K}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Nb}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$	KNEM05
$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$	KNN
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	KNNL F1
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{Nb}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_3$	KNNL F05
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.992}\text{La}_{0.008}\text{Nb}_{0.99}\text{Mn}_{0.009}\text{O}_3$	KNNL M1
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.996}\text{La}_{0.004}\text{Nb}_{0.995}\text{Mn}_{0.0045}\text{O}_3$	KNNL M05
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	KNNE F1
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Nb}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_3$	KNNE F05
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{Nb}_{0.99}\text{Mn}_{0.0045}\text{O}_3$	KNNEM05

A partir de este punto se nombrará a los compuestos utilizando su fórmula abreviada

2.1. Método de Horneado (patente en trámite MX/a/2011/012552)

1. Se precalienta el horno a 185°C .
2. Se prepara una disolución 15 M de KOH en un vaso de teflón al cual se le agrega 0.02 mol de óxido de niobio.
3. Se agregan en cantidades estequiométricas los dopantes Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Eu_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$. Se tapa el vaso con un vidrio de reloj de teflón.
4. Se sigue el método descrito en la patente en trámite antes señalada.
5. Finalmente, se le da un tratamiento térmico al polvo resultante para así obtener la fase pura.

2.2. Método Cerámico

1. Las mezclas este los reactivos K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Eu_2O_3 , y $La(OH)_3$, dependiendo de la composición que se desee obtener.
2. Se muele en mortero de ágata usando como dispersante acetona.
3. El polvo molido se coloca en un crisol de alúmina y se calcina a $800^\circ C$ por 2h.
4. Después de calcinar se muele nuevamente en el mortero de ágata.
5. Se calcina dependiendo la composición dentro del intervalo de $850 - 1000^\circ C$.

2.3. Sinterización

1. Se muele el polvo a sinterizar en el molino planetario de bolas con etanol por 30 minutos sometiéndolo a 18 repeticiones a 200 rpm.
2. Se recupera el polvo del molino.
3. Se seca el polvo.
4. Se pesa 0.6 g del polvo a sinterizar.
5. Se introduce a un dado para formar pastillas de 13mm de diámetro.
6. Se prensa a 1/2 toneladas fuerza.
7. Se le da un tratamiento térmico en un intervalo de temperaturas de $1010^\circ C - 1160^\circ C$ de 2 a 4 horas.
8. Después de calcinar se mide su diámetro y espesor cuidando que el espesor sea menor o igual a 1mm.
9. Se determina su densidad pesando en el aire y en el agua (método de Arquímedes) usando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\rho_{agua}m_{aire} - \rho_{aire}m_{agua}}{m_{aire} - m_{agua}}$$

10. Se colocan electrodos de plata en las caras de los discos y se fijan a $500^\circ C$ por 30 min.

La caracterización cristaloquímica de los compuestos obtenidos durante la presente investigación se realizó usando difracción de rayos X (DRX), y en los casos de más interés, aplicando el método de Rietveld para describir los cambios estructurales en los compuestos obtenidos puros. De igual manera se observaron los cambios en la morfología del cristal mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB).

Una vez caracterizada la superficie de la pastilla se procedió a pulirlas a 1mm de espesor, para colocarle el electrodo de plata en las caras de la pastilla a $500^\circ C$ por media hora.

La caracterización eléctrica inicia con la obtención de los ciclos ferroeléctricos utilizando un histerímetro *Radiant Precision RT66B*. Los ciclos ayudarán a determinar el voltaje necesario a aplicar para polarizar las pastillas con una fuente de alto voltaje, cada muestra será analizada para obtener los parámetros piezoeléctricos.

Las pastillas son sometidas a un campo eléctrico continuo en un baño de aceite de silicio caliente, por 30 minutos, para polarizarlas. Una vez polarizada la pastilla se deja en reposo por 24 horas, para permitir el movimiento libre de los dipolos eléctricos de mayor energía a su estado de menor energía.

Los parámetros d_{31} , d_{33} y k_p son determinados para las muestras en forma de discos utilizando un analizador de precisión de impedancias Agilent 4294A y un medidor piezoeléctrico *Piezotest*.

Seguidamente se obtendrán las curvas de impedancia en función de la frecuencia y temperatura, de cada compuesto sinterizado, para así obtener la permitividad en función de la temperatura y la frecuencia, la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura y la frecuencia utilizando el analizador de impedancias Agilent 4294A.

Finalmente, la caracterización óptica se realizará mediante la medida de la absorción, excitación y emisión de luz UV-Vis e IR cercano (200 nm – 780 nm), éstas medidas serán realizadas en un espectrofotómetro Cary 5000, un fluorímetro Edinburgh Instruments F900 y un fluorímetro LS 55.

3. Resultados y análisis

En la presente sección se enlistarán los resultados obtenidos durante el proyecto de investigación, primeramente, describiendo la caracterización cristalológica de los compuestos obtenidos utilizando difracción de rayos X (DRX), y en los casos más interesantes, el método de Rietveld. Los cambios en la morfología del cristal mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). La respuesta en Resonancia Paramagnética de Espín EPR. Posteriormente se iniciará la descripción de la caracterización óptica comenzando con la absorción, la excitación y la emisión de luz. Finalmente se describirá la caracterización de las propiedades eléctricas mediante la presentación de los ciclos ferroeléctricos, consecutivamente se obtendrán las curvas de impedancia en función de la frecuencia y temperatura, para así extraer la permitividad y la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura y la frecuencia. Una vez polarizada la pastilla, se obtendrán los parámetros piezoeléctricos (d_{31} , d_{33} , g_{33} , k_p , etc.).

3.1. Difracción de rayos X y refinamiento Rietveld

Las soluciones sólidas de KN y KNN se sintetizaron por el método de horneado y por el método cerámico, obteniéndose una sola fase cristalina, lo cual se resume en la **Tabla 2**.

Compuesto	Síntesis		Temperatura y tiempo		Gráfica
	Horneado	Cerámico	Horneado	Cerámico	
KN	X	X	200°/6h	900°/2h	Figura 18
KNLF20	X		200°/6h 900°/2h		Figura 19
KNLF5	X		200°/6h 600°/2h		Figura 19
KNLF05	X	X	200°/6h	950°/2h	Figura 19
KNLM5	X		200°/2h 900°/2h		Figura 20
KNLM05	X	X	200°/2h	950°/2h	Figura 20
KNEF3	X	X	200°/2h 900°/2h	950°/2h	Figura 21
KNEF05	X	X	200°/2h	950°/2h	Figura 21
KNEM3	X	X	200°/2h	950°/2h	Figura 22
KNEM05	X	X	200°/2h	950°/2h	Figura 22
KNN		X		950°/2h	Figura 23
KNNLF1		X		950°/2h	Figura 24
KNNLF05		X		950°/2h	Figura 24
KNNLM1		X		950°/2h	Figura 25
KNNLM05		X		950°/2h	Figura 25
KNNEF1		X		950°/2h	Figura 26
KNNEF05		X		950°/2h	Figura 26
KNNEM05		X		950°/2h	Figura 27

Tabla 2. Método y temperaturas de síntesis de todos los compuestos.

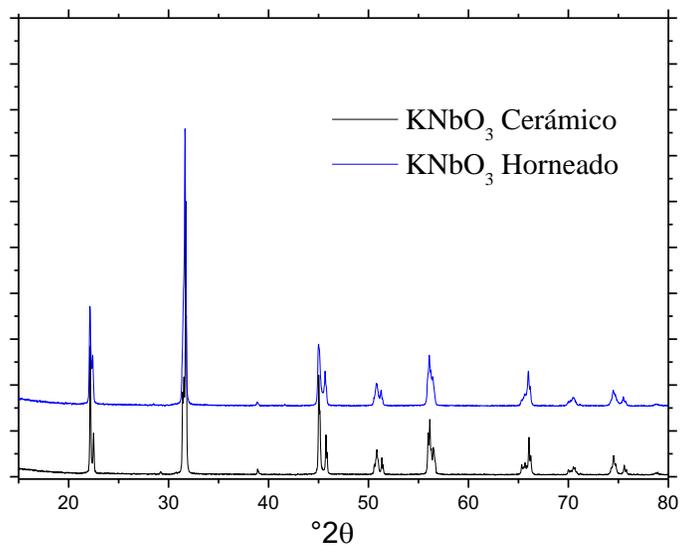


Figura 18. DRX del KN obtenido mediante el método de horneado y el método cerámico.

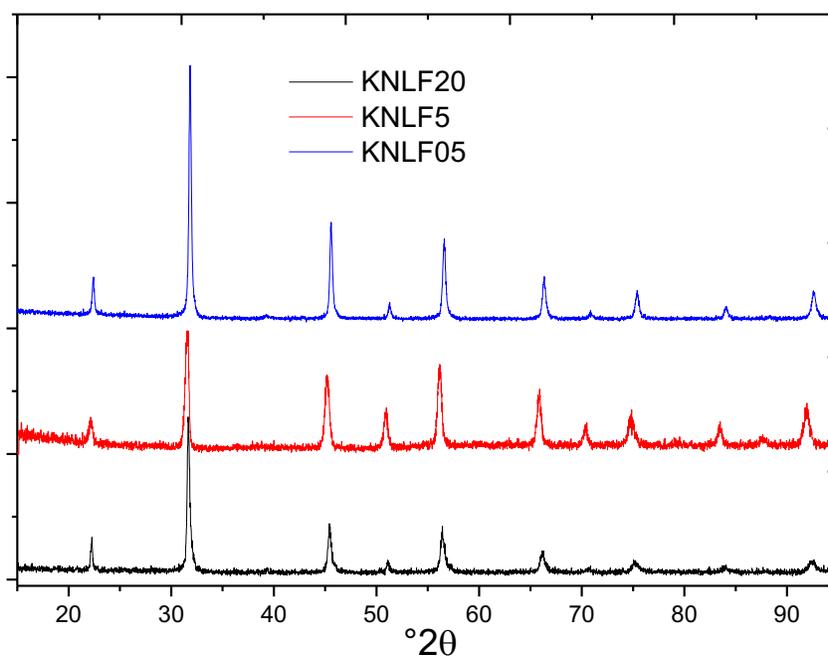


Figura 19. DRX de los compuestos KNLF20, KNLF5 y KNLF05 obtenido por el método de horneado.

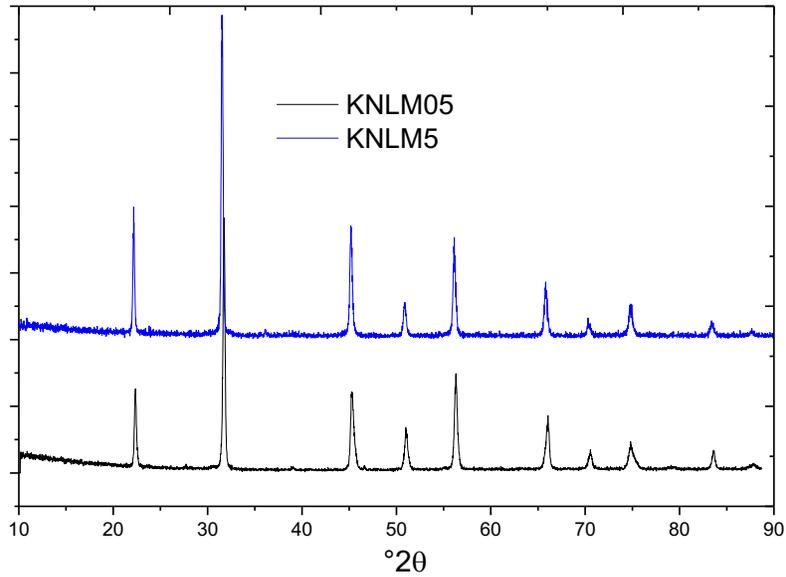


Figura 20. DRX del KNLM05 y KNLM5 sintetizados por el método de Horneado.

En la síntesis de KNLM05 y KNLM5 se utilizó como reactivo Mn_2O_3 por lo cual la estequiometría en la ecuación química no se altera, posteriormente en la sección 3.4. se discutirá el estado de oxidación del Mn mediante el estudio de EPR, en los experimentos subsiguientes se utilizó MnO_2 .

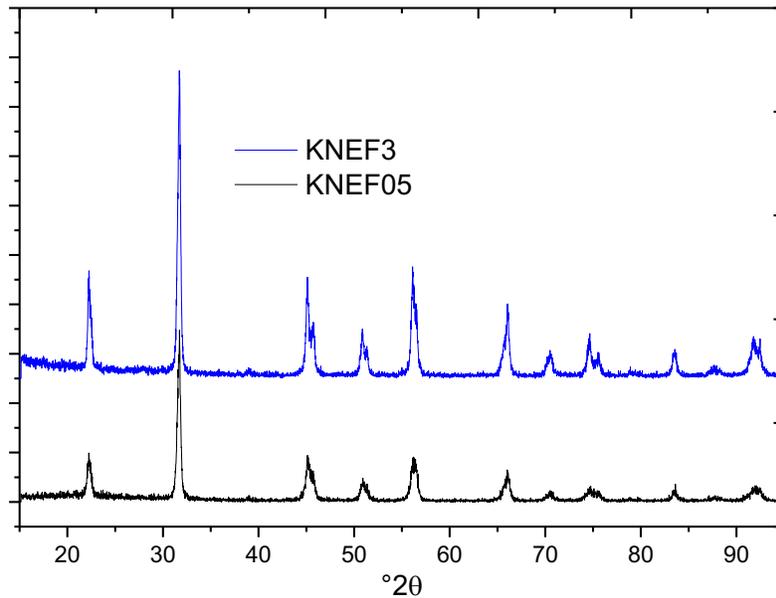


Figura 21. DRX de las soluciones sólidas KNEF3 y KNEF05 sintetizados por el método cerámico.

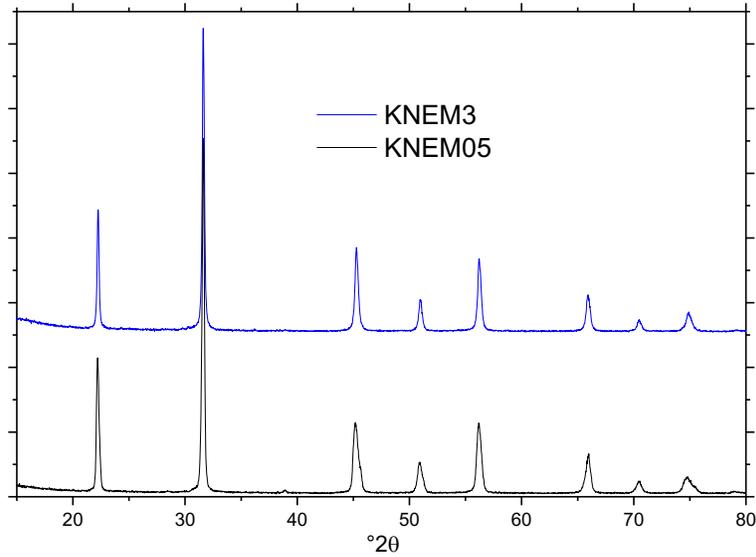


Figura 22. DRX de las soluciones sólidas de KNEM3 y KNEM05 obtenidas por el método cerámico.

Una vez terminada la serie de síntesis usando como compuesto base el KNbO_3 (KN) se optó por comparar las propiedades obtenidas con la solución sólida equimolar de KNbO_3 y NaNbO_3 conocida como $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) la cual posee mejores propiedades piezoeléctricas. El refinamiento Rietveld realizado para este compuesto se comparó con lo descrito por Malic et al. [1-2]

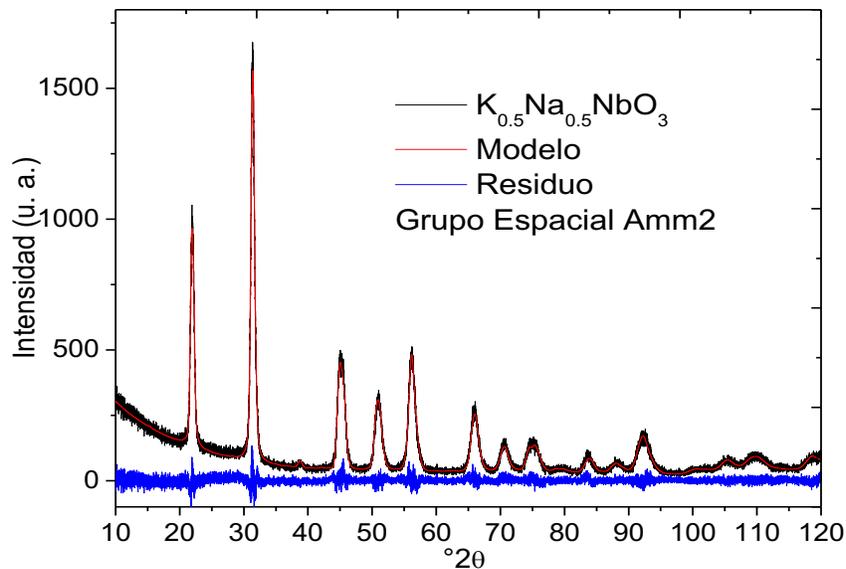


Figura 23. DRX y análisis Rietveld del KNN sintetizado por el método cerámico [1-2].

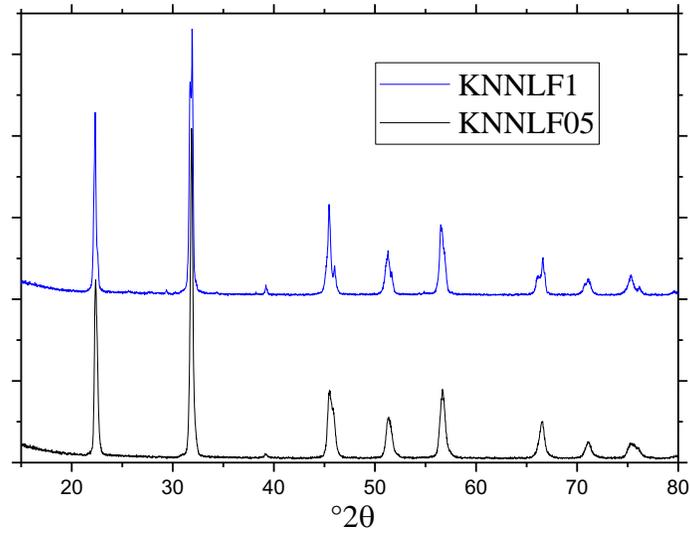


Figura 24. DRX de las soluciones sólidas KNNLF1 y KNNLF05 sintetizados por el método cerámico.

Los compuestos KNNLM05 y KNNLM1 se sintetizaron utilizando MnO_2 .

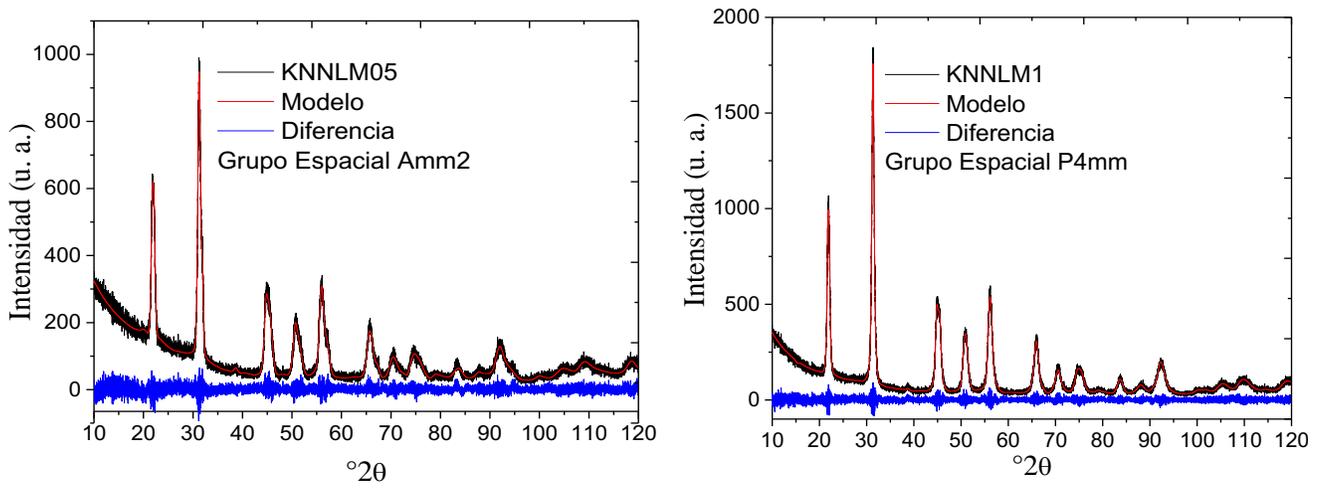


Figura 25. DRX y análisis Rietveld de las soluciones sólidas de KNNLM05 y KNNLM1 sintetizados por el método cerámico

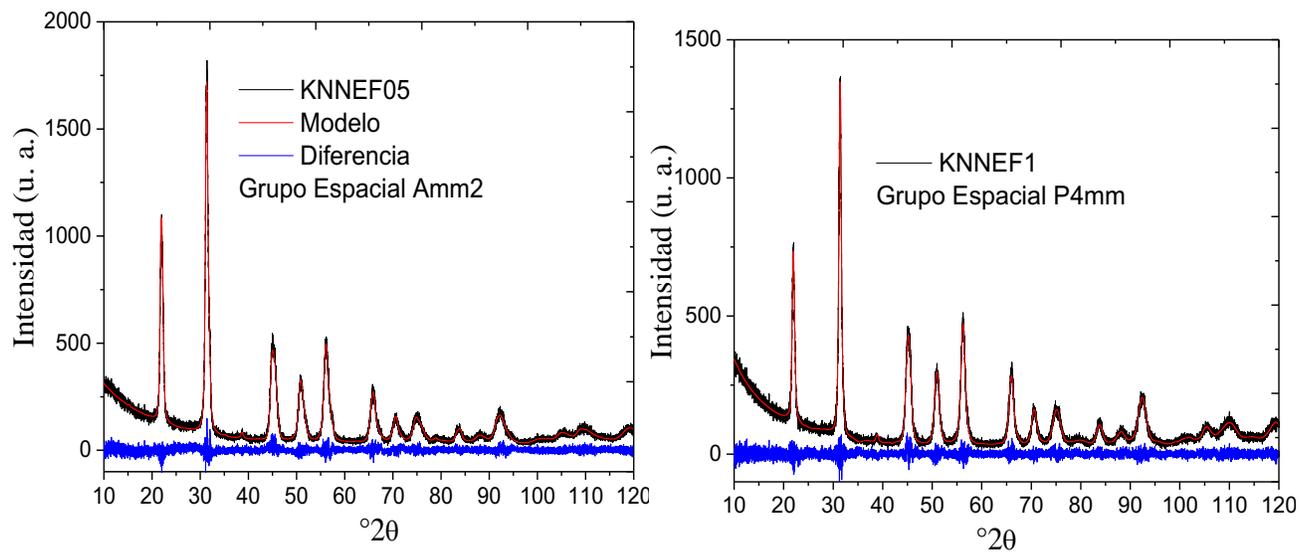


Figura 26. DRX y análisis Rietveld de las soluciones sólidas KNNEF05 y KNNEF1

El compuesto KNNEM05 presenta conducción, por lo cual sólo se analizó el compuesto co-dopado al 0.5%.

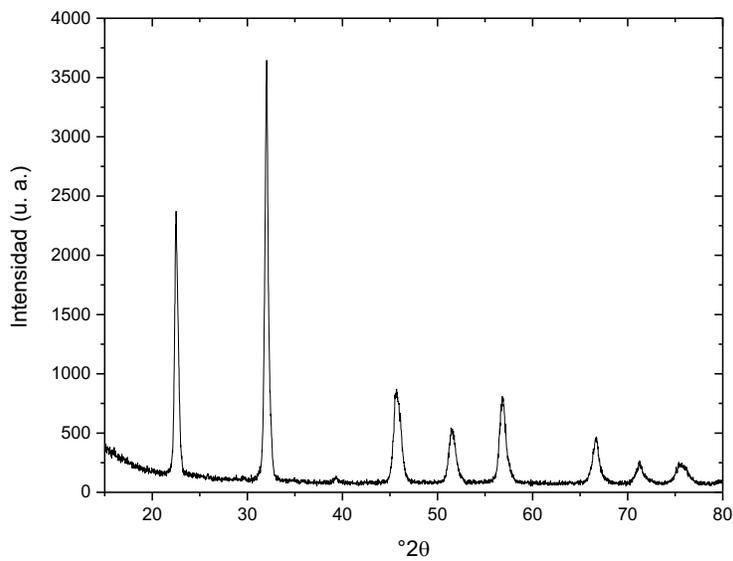


Figura 27. DRX del KNNEM05

3.2. Refinamiento Rietveld

El análisis Rietveld sólo se realizó para las muestras puras más significativas por sus propiedades piezoeléctricas comenzando por el KNN, este análisis se realizó considerando un sistema cristalino ortorrómbico, lo cual sirvió de base para los demás refinamientos **Tabla 3**.

Compuesto	KNN	KNNLM05	KNNLM1	KNNEF05	KNNEF1
%R _{WP}	10.03	11.07	10.09	9.76	11.04
a (Å)	4.005	3.101(6)	3.964(2)	3.261(4)	3.976(2)
b (Å)	3.944	3.601(2)	3.964(3)	3.317(4)	3.976(2)
c (Å)	4.002	4.005(6)	3.989(2)	4.005(4)	3.981(3)
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Tetragonal	Ortorrómbico	Tetragonal
Grupo espacial	Amm2	Amm2	P4mm	Amm2	P4mm
Tamaño promedio (nm)	37(3)	54(4)	8(3)	39(3)	30(2)
ρ	4.578	4.495(6)	4.528(3)	4.54(3)	4.568(4)

Tabla 3. Datos cristalográficos obtenidos mediante el análisis Rietveld de KNN y sus soluciones sólidas

Mediante el análisis Rietveld se determinaron los parámetros cristalográficos presentados en la **Tabla 3**.

Los datos del refinamiento Rietveld muestran un cambio en el sistema cristalino conforme se aumenta el dopaje de las soluciones sólidas. Los valores de %R_{WP} son aceptables ya que la curva modelo y la curva experimental son muy similares

3.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los polvos obtenidos de cada síntesis se muelen nuevamente y se sinterizan por 2 horas a diferentes temperaturas para posteriormente observar el efecto en el tamaño de cristal promedio, y la morfología de los granos. Los resultados son recapitulados en la **Tabla 4**.

Dopaje (X)	T de sinterización	Tamaño de cristal	% de densificación	Gráfica
KN	1030°C	180 nm	94	Figura 28
KNLF20	1100°C	150 nm	92	Figura 29
KNLF5				
KNLF05	1050°C	200 nm	93	Figura 29
KNLM5				
KNLM05	1050°C	180 nm	98	Figura 30
KNEF3	1050°C	120 nm	93	Figura 31
KNEF05	1060°C	140 nm	96	Figura 31
KNEM3				
KNEM05	1065°C	250 nm	98	Figura 32
KNN	1105°C	4 μ m	96	Figura 33
KNNLF1	1105°C	200 nm	94	Figura 34
KNNLF05	1105°C	500 nm	95	Figura 34
KNNLM1	1155°C	350 nm	94.2	Figura 35
KNNLM05	1125°C	500 nm	97.9	Figura 35
KNNEF1	1150°C	450 nm	97.1	Figura 36
KNNEF05	1130°C	650 nm	99.7	Figura 36
KNNEM05	1130°C	350 nm	97	Figura 37

Tabla 4. Temperaturas de sinterización, tamaño de cristal y porcentaje de densificación

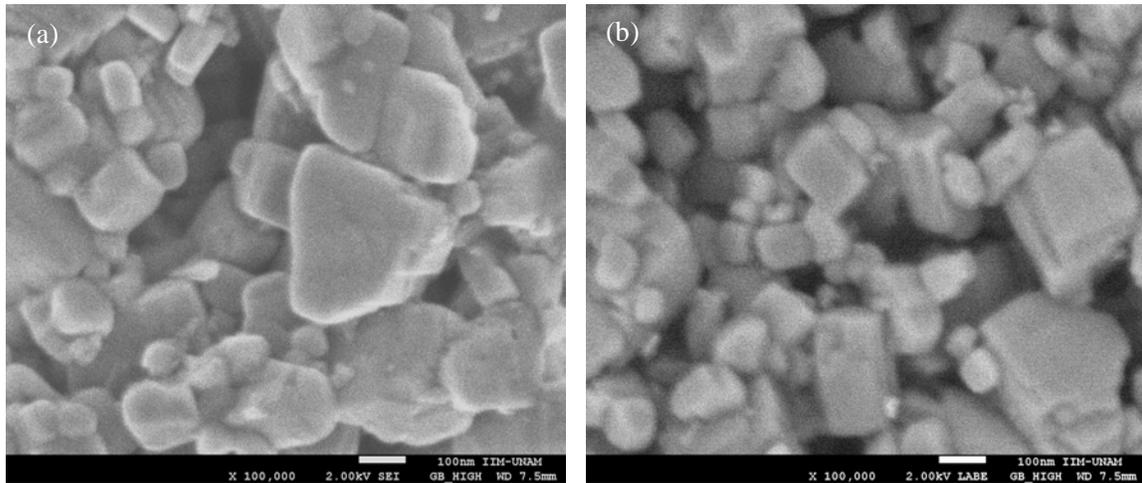


Figura 28. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las pastillas sinterizadas de KN, sintetizadas por el método cerámico (a) y de horneado (b)

En las micrografías se observan muestras densificadas (94 y 93%) respectivamente, además, se determinó el tamaño promedio de los cristales observados en MEB es del orden de 180 nm (a) y 150 nm (b). Debido a que las propiedades entre las dos pastillas son muy similares se opta por solo realizar estudios en la pastilla sinterizada por estado sólido, la cual es un poco más densa (94%).

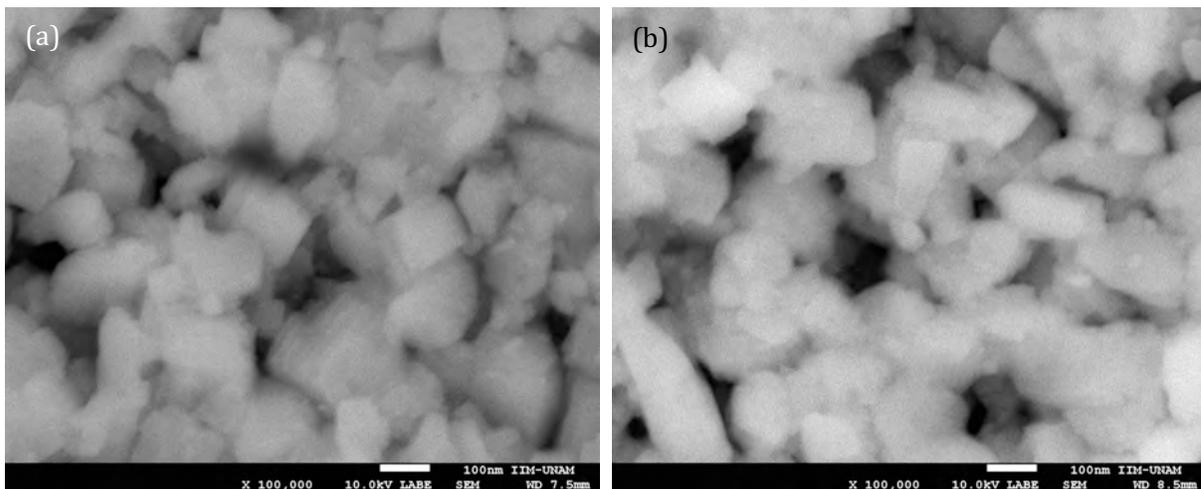


Figura 29. Microscopía electrónica de barrido de las soluciones sólidas KNLF05 (a) y KNLF20 (b)

Los compuestos de KNLF05 y KNLF20 sintetizados por el método de horneado muestran una densificación menor por lo cual se decidió sinterizar únicamente las muestras sintetizadas por el método cerámico.

La solución sólida sinterizada de KNLM05 con 98% de densidad relativa y un tamaño de cristal de 180 nm, presentó conducción **Figura 30**.

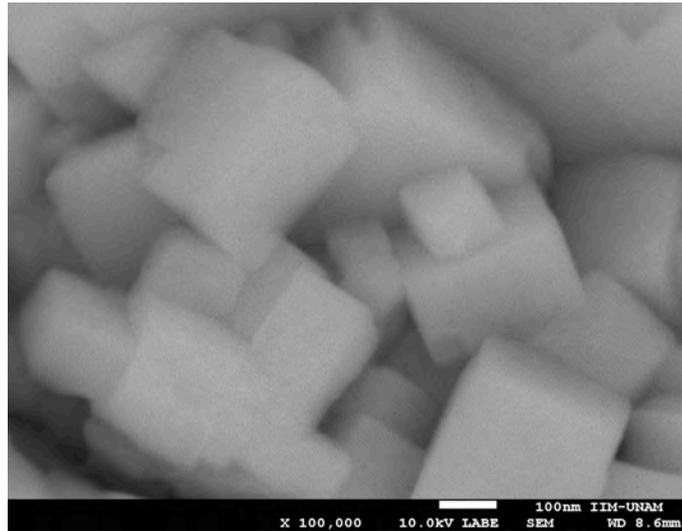


Figura 30. Microscopía de la pastilla sinterizada del KNLM05.

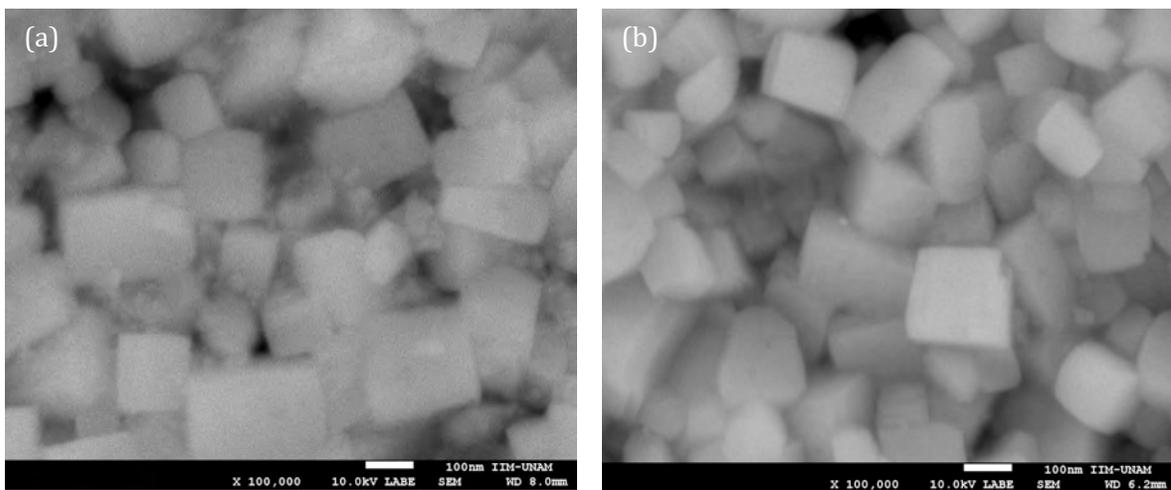


Figura 31. MEB de las soluciones sólidas de KNEF3 (a) y KNEF05 (b).

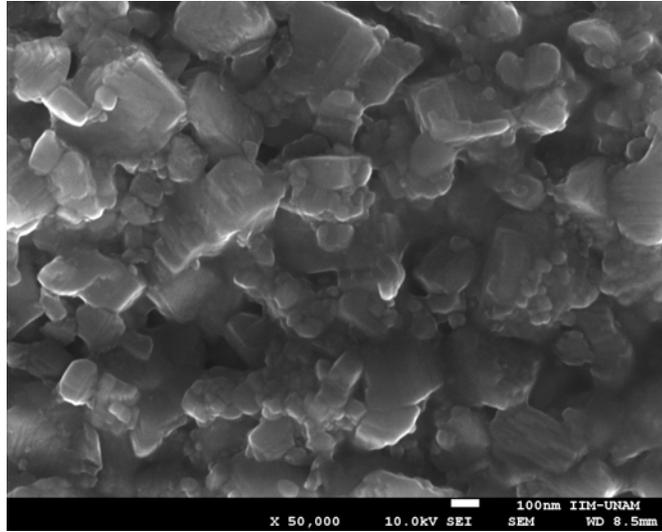


Figura 32. MEB de la pastilla sinterizada de KNEM05.

Los compuestos de KNEF3 y KNEM3 presentan una notable conducción eléctrica, lo cual puede ser causado por la dispersión en los tamaños de cristal, por lo que se decide disminuir el dopaje en las composiciones posteriores.

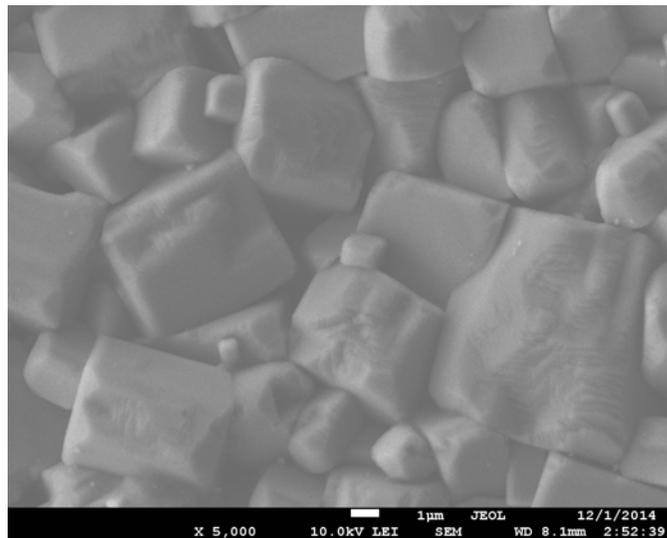


Figura 33. MEB de la pastilla sinterizada de del KNN.

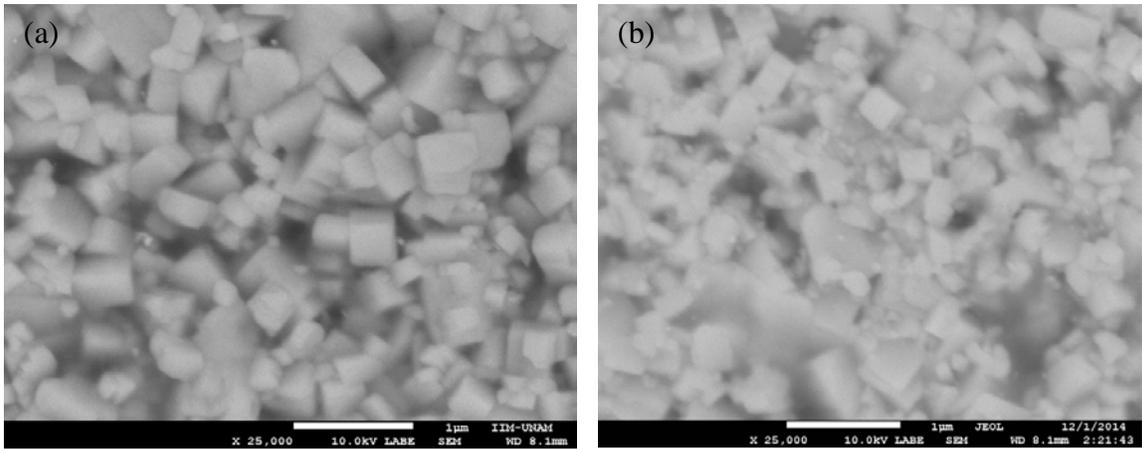


Figura 34. MEB de las pastillas sinterizadas de la solución sólida KNnLF05 (a) y KNnLF1 (b).

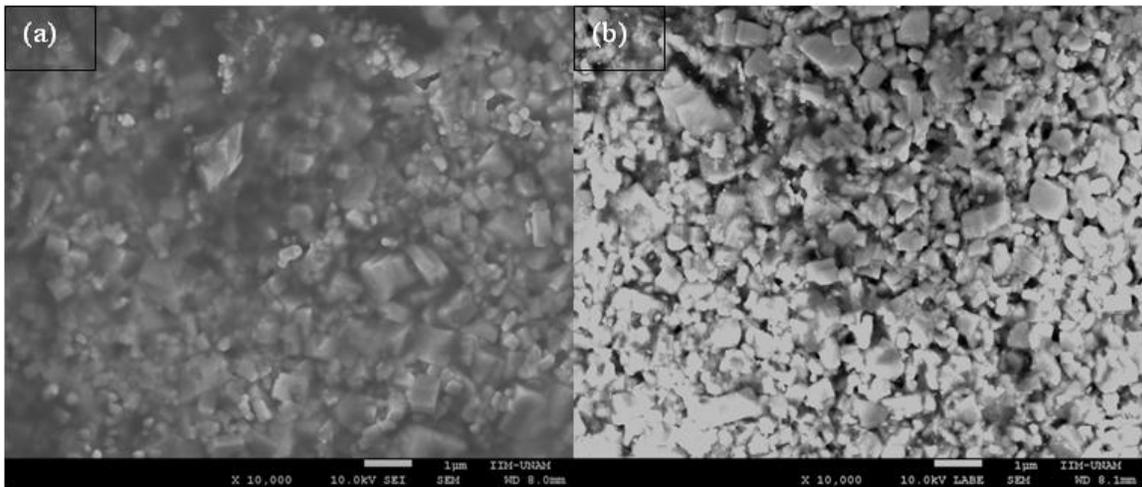


Figura 35. MEB de las pastillas de KNnLM05 (a) y KNnLM1 (b).

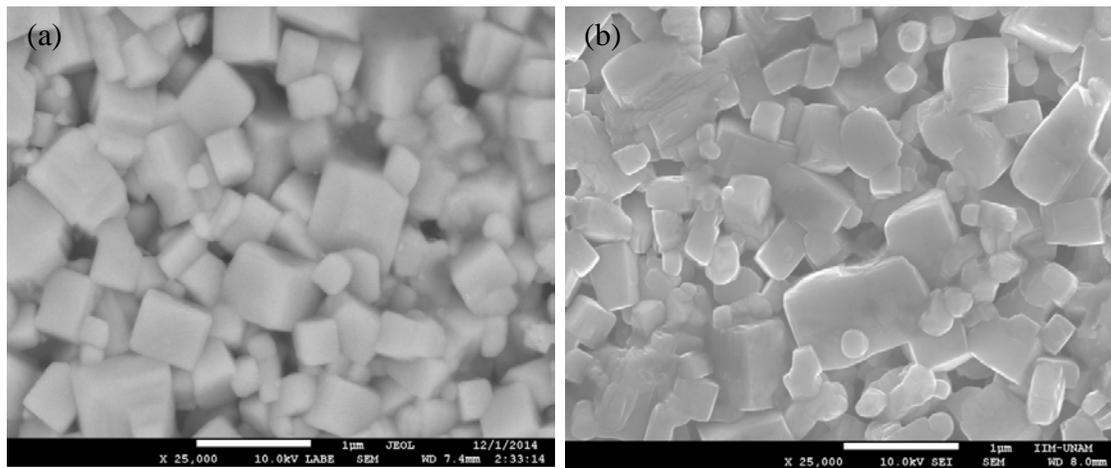


Figura 36. MEB de la superficie de las pastillas sinterizadas de los compuestos KNnEF1 (a) y KNnEF05 (b).

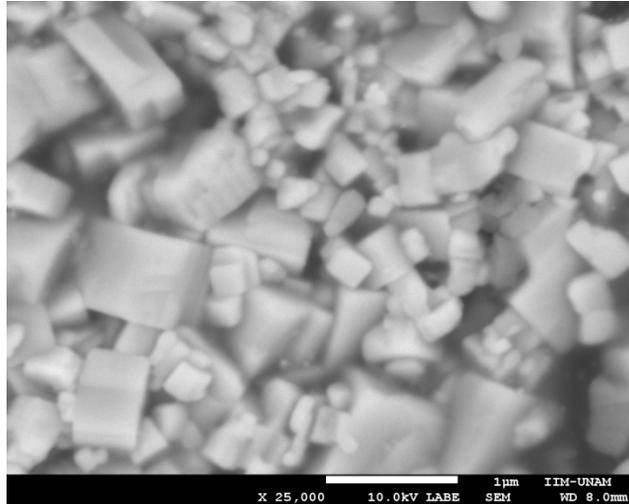


Figura 37. MEB de la pastilla sinterizada de KNNEM05.

La dispersión de tamaños obtenida en casi todos los compuestos no favorece a las propiedades eléctricas del material, lo que se discutirá posteriormente.

3.4. Resonancia Paramagnética de Espín

Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR, por sus siglas en inglés) de todos los compuestos con iones paramagnéticos son analizados a continuación; los compuestos de $K_{1-x}La_xNb_{1-x}Fe_xO_3$ muestran un espectro característico del Fe^{3+} , en esta gráfica se obtiene una sola señal correspondiente al estado del espín $1/2$, la cual es siempre la más intensa **Figura 38**, se corrobora el estado de oxidación del Fe_2O_3 . En la **Figura 38** únicamente se muestra el espectro de la muestra KNLF20 ya que no hay ningún cambio apreciable a menor dopaje.

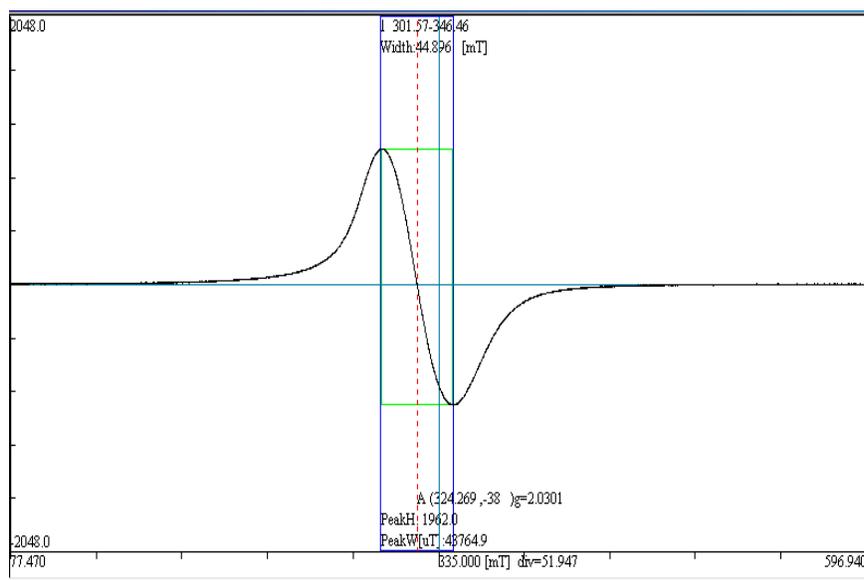


Figura 38. EPR del KNLF20.

En el estudio de EPR de las soluciones sólidas con fórmula $K_{1-x}La_xNb_{1-x}Mn_xO_3$, **Figura 39**, ninguno de los espectros fue determinante para conocer el estado de oxidación del Manganese, por lo cual solo se expone el espectro del compuesto con $x=0.05$ KNLM05. Además, los tres estados de oxidación (Mn^{2+} , $3+$, $4+$) muestran la respuesta a un valor de espín $1/2$, no obstante, se sabe que los estados de oxidación más estables para el manganeso son el 2 y el 4. El espectro mostrado en la **Figura 39** coincide también para las muestras con fórmula KNEM5 y KNEM5.

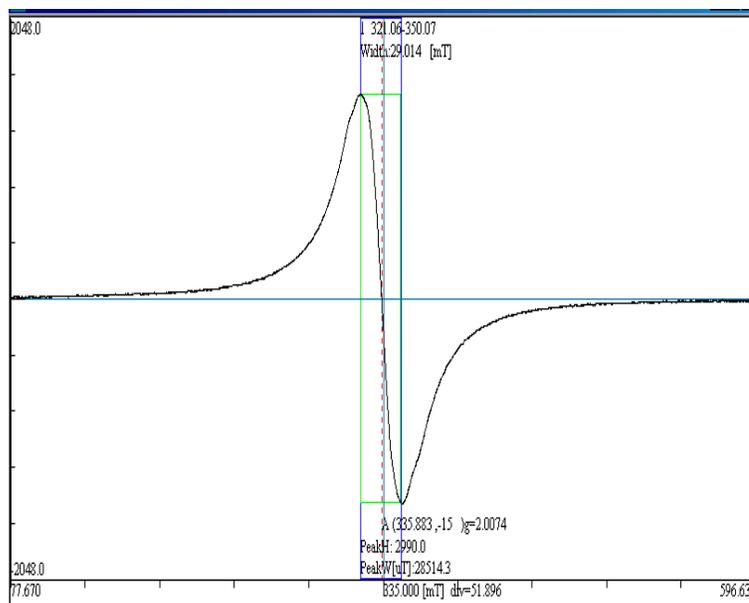


Figura 39. Respuesta de EPR del KNLM05.

Debido a la inestabilidad del estado de oxidación del manganeso, se decide trabajar a partir de aquí con compuestos con Mn^{4+} (MnO_2) para evitar problemas de oxidación al momento de calcinar el polvo.

En los espectros de EPR para los compuestos de KNNLF1 y KNNLF05 (**Figura 40**) se observa únicamente una señal correspondiente al estado de espín $S=1/2$, la cual es característica del estado de oxidación del Fe^{3+} .

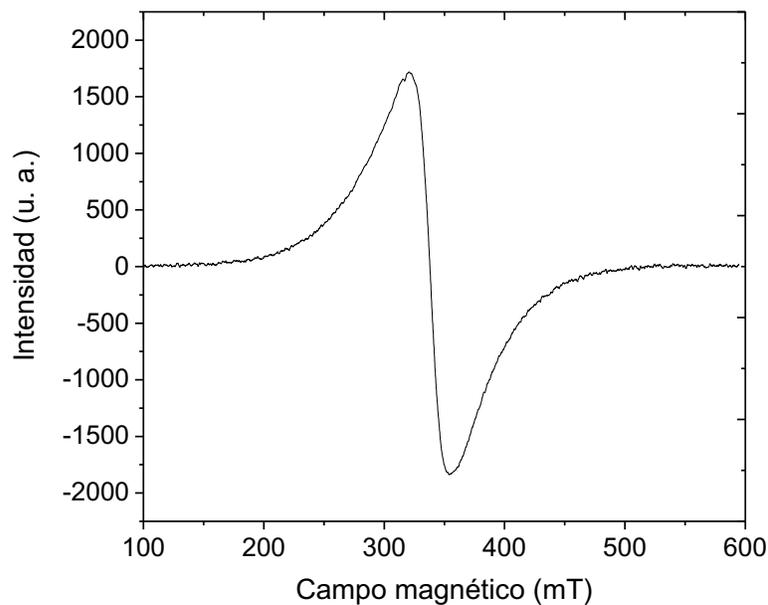


Figura 40. Espectro EPR del KNNLF05.

El cambio de reactivo de MnO por MnO₂ en la síntesis de los compuestos KNNLM1 y KNNLM05 induce a realizar nuevos estudios de EPR, para verificar el estado de oxidación del ion manganeso, los espectros de EPR obtenidos se muestran en la **Figura 41**.

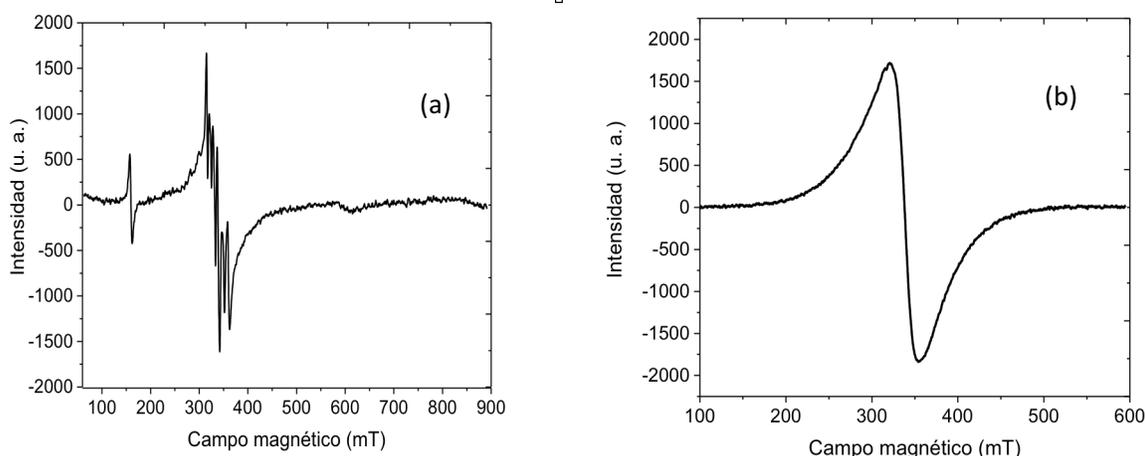


Figura 41. EPR de KNNLM05 (a) y (b) KNNLM1.

En la **Figura 41 (a)** se observa la existencia de dos señales, la primera alrededor de 330 mT característica del estado base ${}^6S_{5/2}$ con un número de espín $S=5/2$ correspondiente al estado de oxidación del Mn^{2+} , la cual se divide en 6 señales debidas a las interacciones hiperfínas con el núcleo de ${}^{55}Mn$ [3], correspondientes a las transiciones $S= -1/2 - 1/2$, esta transición es válida para los estados de oxidación del manganeso Mn^{2+} y Mn^{4+} [4]. Mientras que para la **Figura 41 (b)** la señal obtenida es ancha debida a las interacciones magnéticas dipolo – dipolo, provocadas por el aumento del dopaje con Mn [5].

Por lo que se asegura una presencia de mezcla de iones con diferentes estados de oxidación en las muestras co-dopadas con Mn, sin embargo, se desconoce la cantidad del ion Mn^{2+} contenida en la muestra, por lo que se realizan medidas ópticas que puedan revelar la abundancia relativa de los iones presentes en la solución sólida.

Los espectros de EPR para KNNLM05 presenta una única señal a 330 mT correspondiente al estado base ${}^6S_{5/2}$ y debida a la transición $-1/2 - 1/2$, mientras que el compuesto con $x=0.01$ se observan 3 señales, **Figura 42**, la primera y la más intensa tiene lugar alrededor de 150 mT que puede asignarse a la transición $-5/2 - -3/2$, la segunda es menos intensa y se encuentra alrededor de 350 mT y la tercera a 420 mT que pueden asignarse a la transición característica del Fe^{3+} .

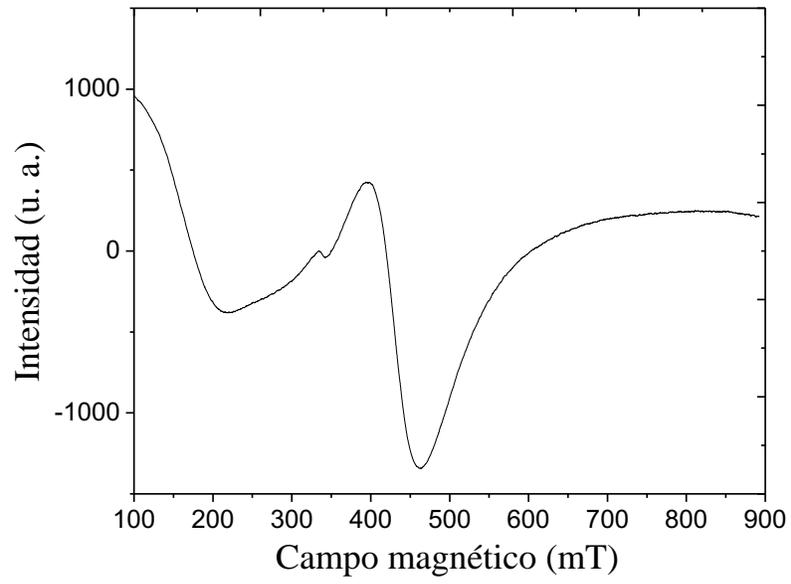


Figura 42. Espectro EPR del KNNEF1.

3.5. Caracterización óptica

Las soluciones sólidas con iones ópticamente activos fueron sometidas a experimentos de excitación y emisión de luz UV-Vis. La caracterización óptica de los compuestos KNNLF1 y KNNLF05 se llevó a cabo en un fluorímetro Edinburg F900, ya que el fluorímetro LS5 presentaba fallas y bajos niveles de detección, sin embargo, ninguna de las soluciones sólidas del compuesto presentan actividad óptica, por lo cual se hicieron mediciones con los compuestos KNNLM1 y KNNLM05 (**Figura 50**), en esta se observa una banda características de excitación del Mn^{4+} , correspondiente a la transición electrónica ${}^4A_2 - {}^4T_2$ alrededor de 420 nm, obtenida tanto para la solución sólida co-dopada al 0.5% (KNNLM05) como al 1% (KNNLM1), las cuales fueron comparadas con el compuesto base KNN [6, 7].

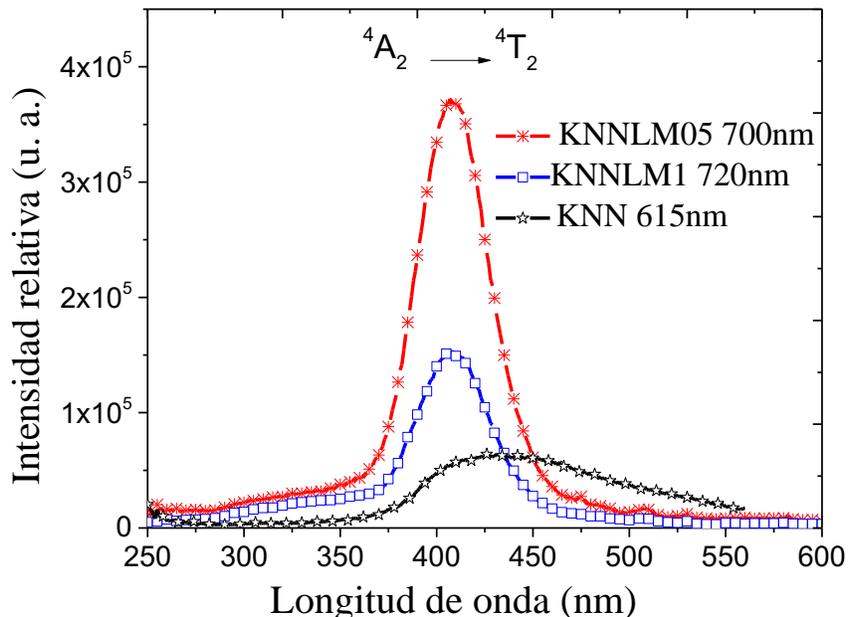


Figura 43. Espectro de excitación de las soluciones sólidas de KNNLM05 y KNNLM1.

La longitud de onda de emisión encontrada mediante el espectro de excitación, **Figura 44**, el espectro de emisión muestra una banda amplia alrededor de 700 nm característica del Mn^{4+} debida a la transición electrónica ${}^2E - {}^4A_2$, la cual es visible en el rojo, de la misma manera se compararon estas emisiones sometiendo al compuesto base KNN a la misma longitud de onda de excitación obteniendo una respuesta nula por parte del KNN. Se ha de notar que las bandas más intensas corresponden a la solución sólida con menor dopaje (KNNLM05). Este comportamiento puede deberse al sofocamiento de las propiedades

luminiscentes ya que al existir un mayor número de centros ópticamente activos la emisión resultante es absorbida por otro centro luminiscente.

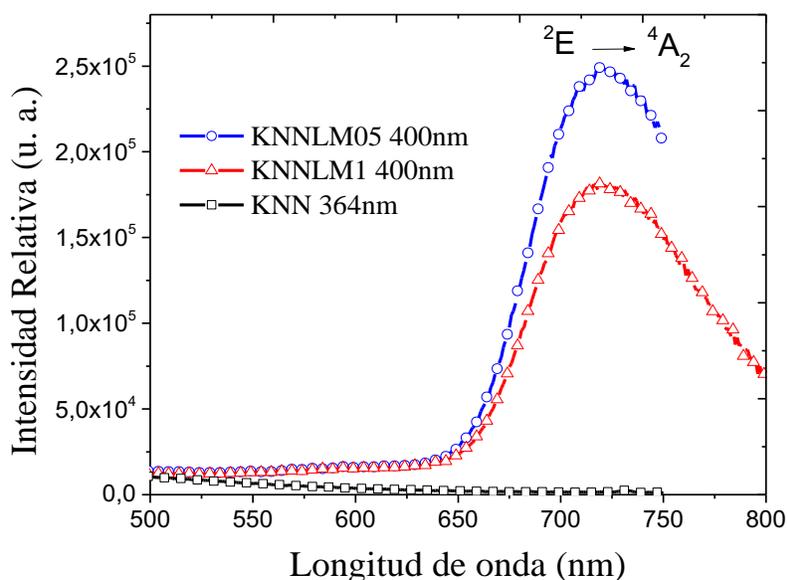


Figura 44. Espectro de emisión de las soluciones sólidas de KNNLM05 y KNNLM1.

La emisión intensa en el rojo, observada en estas muestras es de interés científico, ya que puede utilizarse en diversos dispositivos fotónicos [8-10].

Se determinó la vida media de la emisión a 700 nm, **Figura 45**, en esta se muestra los tiempos de decaimiento de la emisión, que son largos, ya que llegan a ser de 2 a 3 milisegundos, con esta gráfica es posible obtener el tiempo de vida media de cada muestra el cual es de 2.25 y 2.2 ms correspondientes a las soluciones sólidas co-dopadas al 0.5% y al 1% respectivamente.

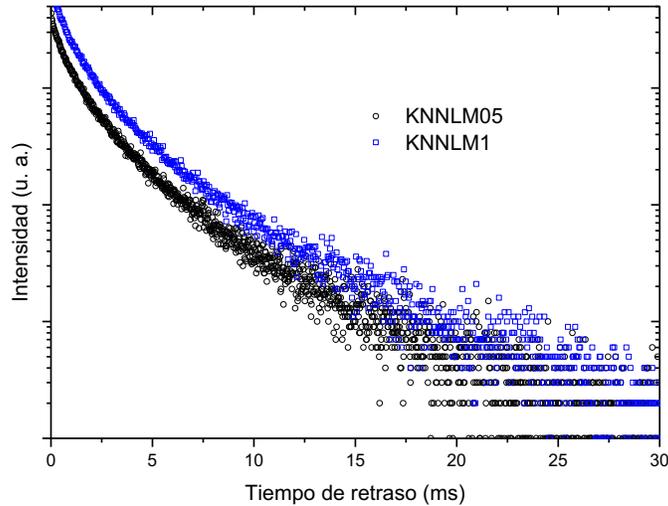


Figura 45. Decaimiento de luminiscencia de las soluciones sólidas de KNNLM05 y KNNLM1.

Estas medidas ópticas aseguran la existencia del Mn en un estado de oxidación 4+, sin embargo, los espectros de EPR aseguran la existencia del estado de oxidación 2+ del manganeso, por lo cual, se realizó la determinación del borde de absorción óptico utilizando un espectrofotómetro Cary 500, (**Figura 46**).

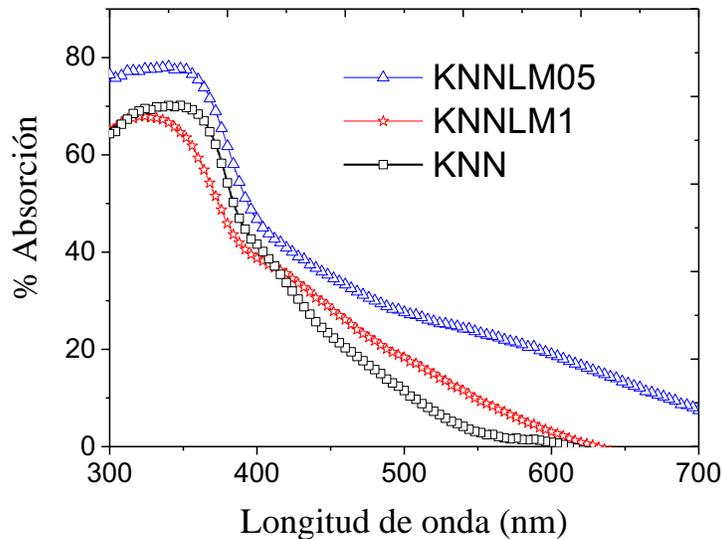


Figura 46. Borde de absorción óptico del KNN y de las soluciones sólidas de KNNLM05 y KNNLM1.

En la **Figura 46** se determina la longitud de onda característica en la cual todos los iones ópticamente activos emiten [11]. La longitud de onda de borde es de 360 nm para la solución sólida KNNLM05, mientras que para la solución sólida KNNLM1 la longitud de

onda de borde es de 340 nm, estas longitudes fueron utilizadas para irradiar el material y así obtener el espectro de emisión correspondiente para cada muestra **Figura 47**.

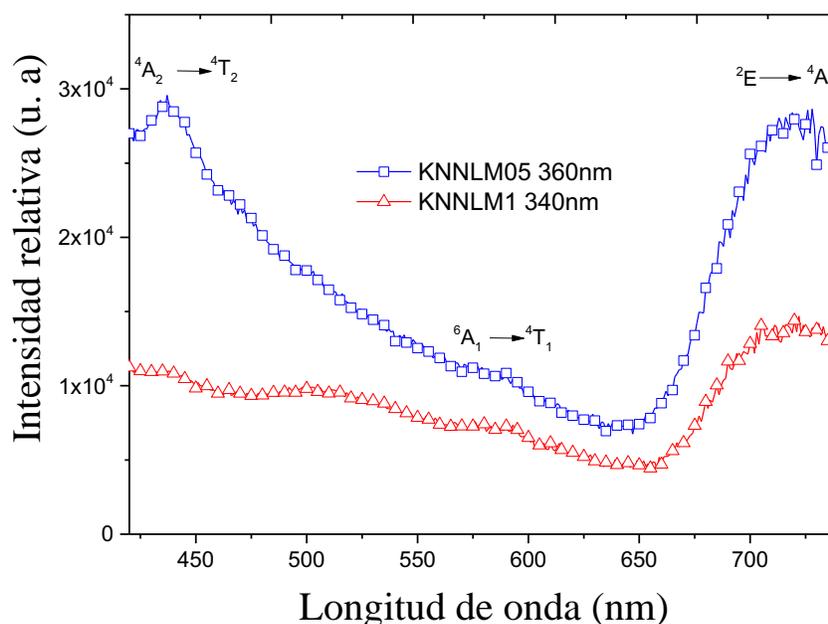


Figura 47. Espectro de emisión de las soluciones sólidas de KNNLM1 y KNNLM05 excitando con la longitud de onda de borde.

En la **Figura 47** se observa que las emisiones más intensas son las correspondientes al estado de oxidación 4+ del Mn, sin embargo, en los dos espectros se observa la banda a 560 nm correspondiente a la interacción electrónica ${}^6A_1 - {}^4T_1$ correspondiente al ión Mn^{2+} [12, 13], la cual, aunque es notable, no es muy intensa, lo que indica la existencia de mezcla de Mn^{2+} y Mn^{4+} . El compuesto KNNLM05, que tiene una mayor cantidad de dopante puede presentar un mayor comportamiento conductor que inhiba las propiedades ferroeléctricas posiblemente debido a que contenga esta mezcla de iones con diferentes estados de oxidación.

De la misma manera que para la solución sólida anterior, la caracterización óptica de los compuestos KNNEF1 y KNNEF05 se llevó a cabo en un fluorímetro Edinburg F900. Se obtuvieron primeramente los espectros de excitación, para así determinar las longitudes de onda a utilizar para obtener emisiones ópticas características de los iones introducidos en la red cristalina, **Figura 48**.

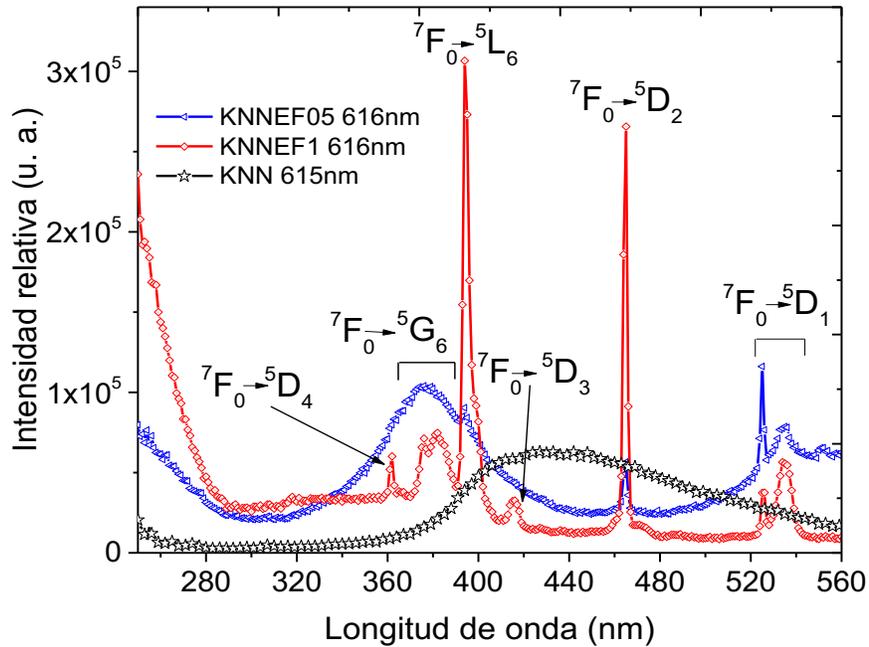


Figura 48. Espectro de emisión de las soluciones sólidas KNNEF05 y KNNEF1.

Los espectros de emisión obtenidos tanto para los compuestos KNN, KNNEF05 y KNNEF1 se exponen en la **Figura 48**, se observan diversas bandas, para las dos cantidades de dopajes utilizados, las más intensas son: las bandas correspondientes a las transiciones f-f del Eu^{3+} ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{G}_6$, ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ and ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_1$ en 360 nm, 380 nm, 395 nm, 417 nm, 466 nm y 528 nm respectivamente [8, 10]. Por otra parte, la banda ancha mostrada por KNN alrededor de 430 nm se debe únicamente a las resonancias de la red cristalina, estas resonancias no se presentan en las soluciones sólidas ya que las emisiones de las de los dopantes son más intensas. Las longitudes de onda observadas en los espectros de excitación se utilizaron para la obtención de los espectros de emisión, sin embargo, las longitudes de ondas que presentaron los mejores resultados se muestran en la **Figura 49**.

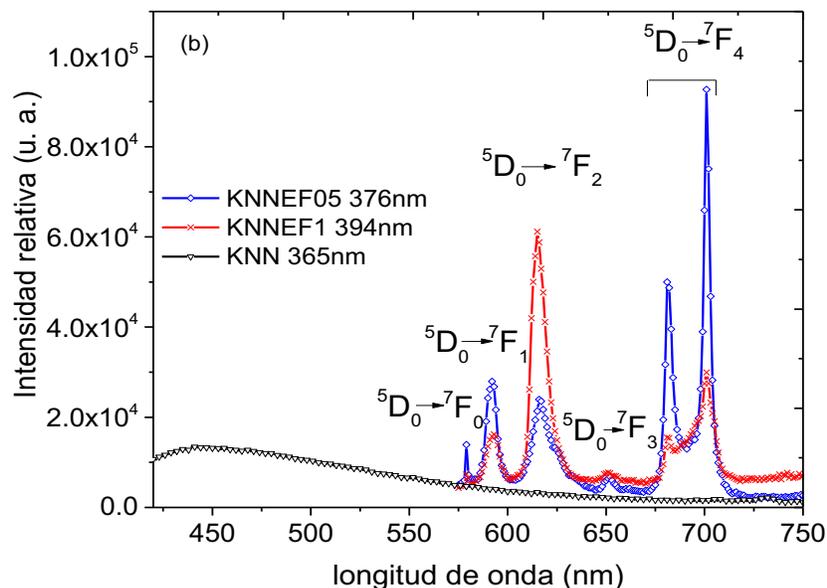


Figura 49. Espectros de emisión de las soluciones sólidas KNNEF05 y KNNEF1.

El espectro de emisión del KNN y las soluciones sólidas KNNEF1 y KNNEF05 mostrados en la **Figura 49**, presentan varias bandas las cuales difieren del compuesto base y disminuyen su intensidad respecto a la cantidad de dopante, las bandas características de las transiciones f-f del Eu^{3+} , son ${}^5\text{D}_0 - {}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_3$ and ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$, observadas en 570 nm, 585 nm, 615 nm, 650 nm y 675 nm respectivamente, la banda más intensa corresponde a una emisión en el color rojo debida al Eu^{3+} en la solución sólida, [8, 14], para esta emisión se realizaron estudios de vida media presentada en la **Figura 50**.

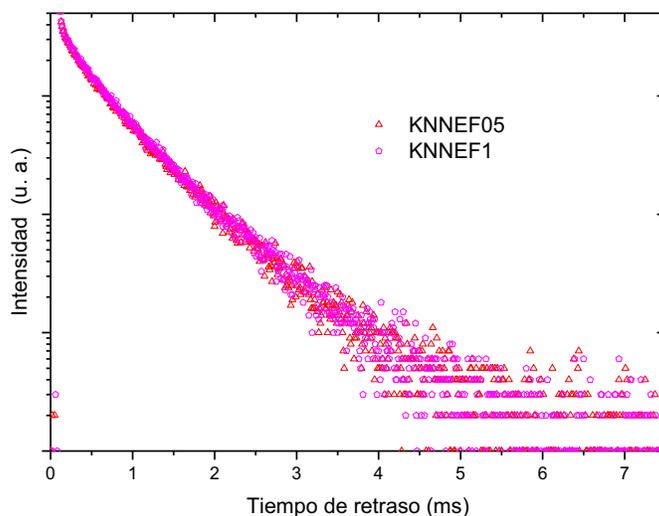


Figura 50. Decaimiento de la emisión de las soluciones sólidas KNNEF05 y KNNEF1.

En la **Figura 50** se observa el decaimiento de la emisión en función del tiempo después de que los compuestos KNNEF05 y KNNEF1 son excitados, con una longitud de onda de 376 nm, ésta gráfica nos ayuda a determinar la vida media de la emisión, resultando ser la misma (0.57 msegundos) para las dos soluciones sólidas estudiadas; esta vida media es muy pequeña y puede deberse a que el Fe^{3+} desactiva o sofoca la emisión del europio.

Los compuestos KNNEM1 y KNNEM05 no presentan actividad óptica lo cual puede deberse a un sofocamiento entre el europio y el manganeso contenido en la solución sólida.

3.5. Caracterización Ferroeléctrica

Los materiales ferroeléctricos poseen dos magnitudes características, la polarización remanente y el campo coercitivo, para medirlos es necesario colocar electrodos, en este caso de plata, en las pastillas sinterizadas y someterlas a un campo eléctrico continuo. Los resultados de campo coercitivo ($2E_C$) y polarización remanente ($2P_r$), se encuentran resumidos en la **Tabla 5**.

Composición	$2P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$2E_C$ (kV/cm)
KN	2.1	0.6
KNLF05	1.9	0.8
KNLM05	0.3	0.3
KNEF05	3.5	0.6
KNEF3	0.4	0.7
KNEM05	2.4	0.7
KNN	6.2	0.9
KNNLF05	9.0	1.2
KNNLM05	12.4	1.0
KNNLM1	13.5	0.7
KNNEF05	5.6	0.8
KNNEF1	13.5	1.1
KNNEL05	13.2	0.7

Tabla 5. Polarización remanente y campo coercitivo de todas las composiciones polarizadas.

Los ciclos de histéresis del compuesto KN y sus soluciones sólidas sintetizadas por el método cerámico se presentan en la **Figura 51**, en ésta gráfica solo se muestran los ciclos de histéresis de los compuestos ferroeléctricos, en los compuestos restantes no se logró acreditar propiedades ferroeléctricas [15].

El compuesto KN presenta un ciclo ferroeléctrico con una ligera conducción, mientras que el compuesto KNLF05, obtenido mediante el método cerámico, fue el único en el que se logró obtener un ciclo de histéresis con poca conducción al igual que para el compuesto KN **Figura 51**. El ciclo de histéresis del compuesto KNLM05 presenta una baja polarización remanente. Por otra parte, en los ciclos de histéresis de KNEF3 y KNEF05 se observa que el compuesto dopado al 3% no se logra polarizar completamente, mientras que el dopado al 0.5% presenta un campo coercitivo ancho, pero con una marcada conducción. Finalmente, el ciclo de histéresis del compuesto KNEM05, muestra un buen comportamiento ferroeléctrico, ya que no se observa conducción.

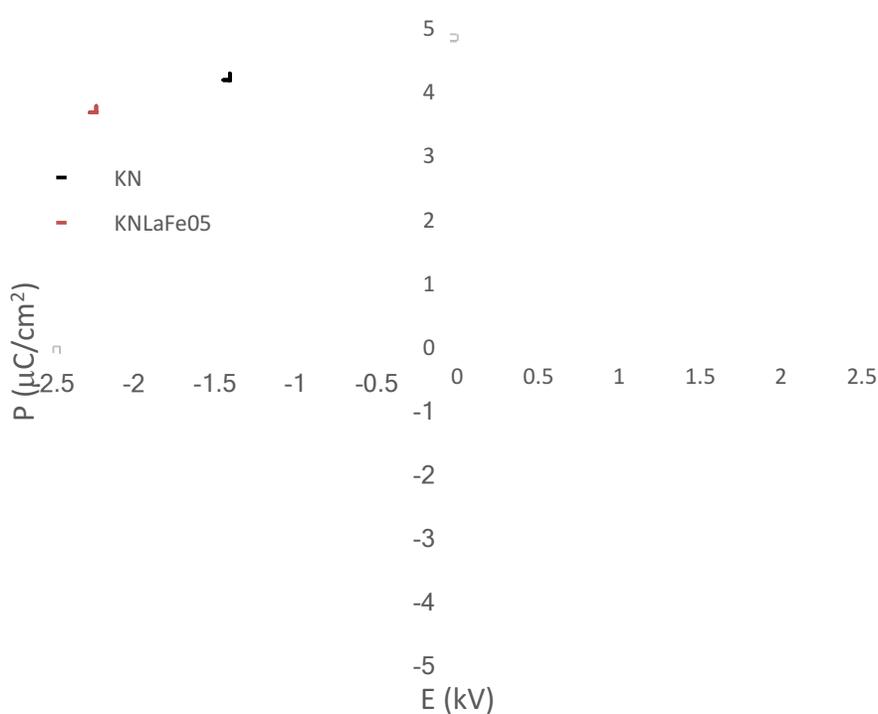


Figura 51. Ciclo de histéresis del KN y sus soluciones sólidas ferroeléctricas

Los ciclos de histéresis del KNN y sus soluciones sólidas se presentan en la **Figura 52**, estas medidas resultaron ser mejores que las presentadas en las soluciones sólidas de KN iniciando con el KNN, ya que se logra una mejor polarización.

El ciclo presentado por KNNLF05 muestra un buen comportamiento ferroeléctrico. Por otro lado, los ciclos ferroeléctricos para KNNLM05 se observa un ciclo de histéresis bien definido, mientras que para la solución sólida al 1% se observa un comportamiento conductor. Mientras que los ciclos ferroeléctricos de KNNEF1 y KNNEF05 se observa una buena saturación del campo eléctrico, lo cual es más notable en la muestra co-dopada al 1%. Finalmente, el ciclo de histéresis de KNNLM05 (**Figura 52**) muestra una pequeña conducción la cual es consecuencia de la dispersión del tamaño de grano, así como los dopantes introducidos en la red, ya que hay que tomar en cuenta los estudios de EPR y ópticos de los compuestos con manganeso en los que se induce una mezcla de los estados de oxidación 2+ y 4+.

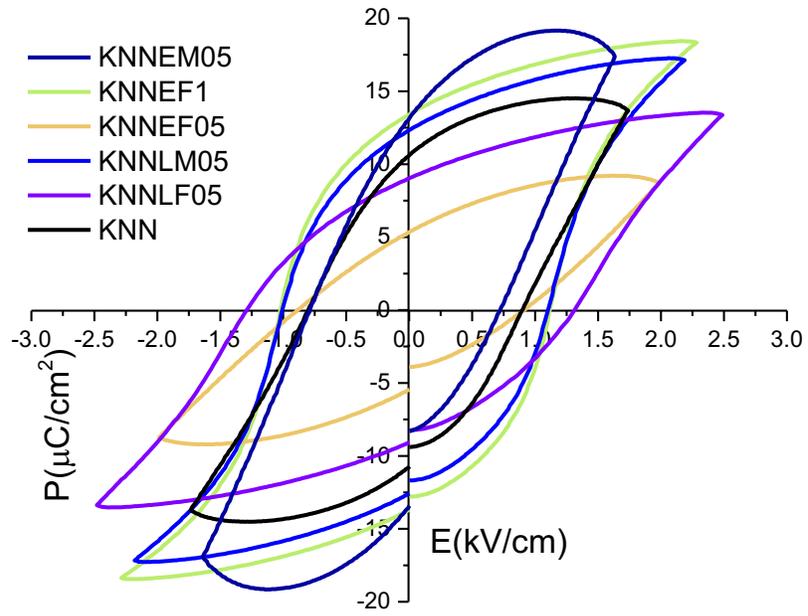


Figura 52. Ciclo de histéresis del KNN y de sus soluciones sólidas ferroeléctricas

3.7. Permitividad Dieléctrica y Tangente de Pérdidas

Una vez medidos los ciclos de histéresis de cada muestra se procedió a realizar las medidas de permitividad y tangente de pérdidas en función de la temperatura, únicamente de las muestras que pudieron ser polarizadas demostrando así su comportamiento ferroeléctrico. La permitividad y la tangente de pérdidas del compuesto KN y sus soluciones sólidas a 1 kHz se presentan en la **Figuras 53**.

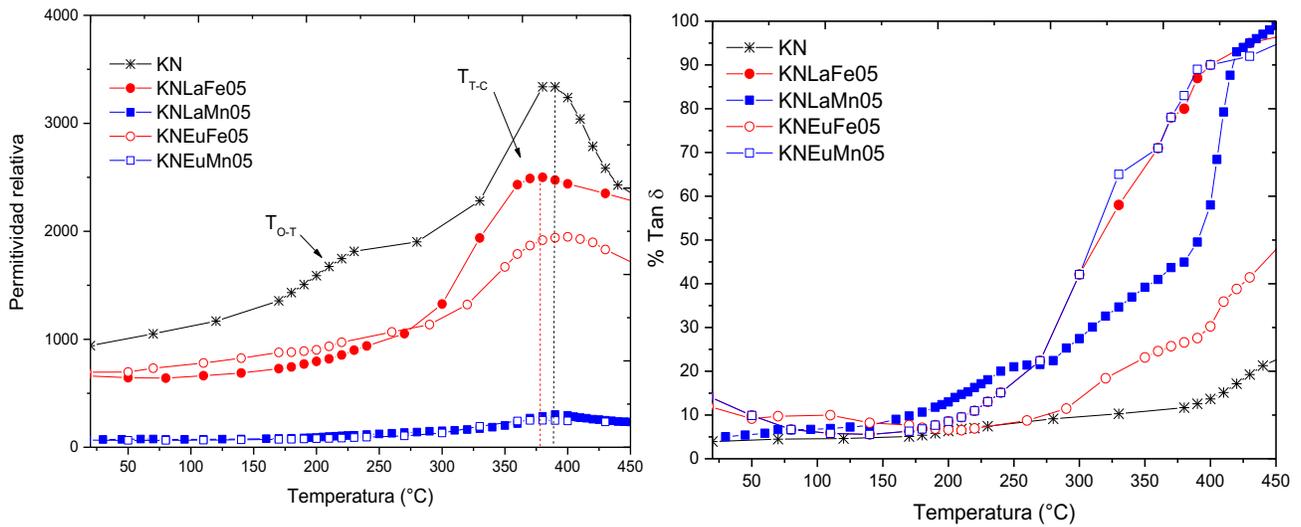


Figura 53. Permitividad y Tangente de pérdidas en función de la temperatura del KN y sus soluciones sólidas a 1 kHz.

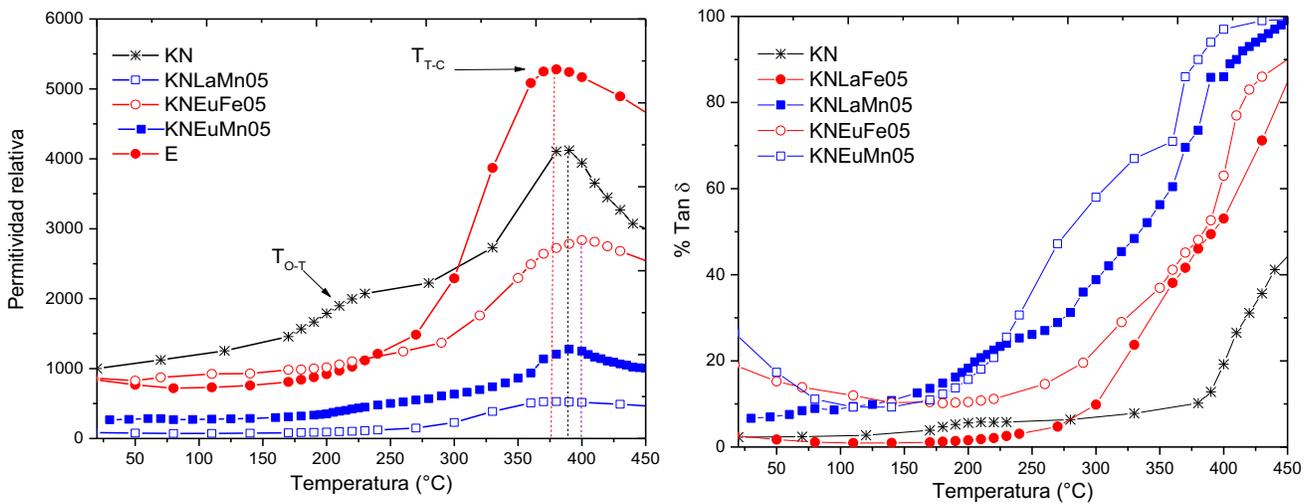


Figura 54. Permittividad y Tangente de pérdidas en función de la temperatura del KN y sus soluciones sólidas a 10 kHz.

Las gráficas de la permitividad en función de la temperatura a 1 kHz y 10 kHz, **Figura 53 y Figura 54** respectivamente, denotan dos cambios de fase, el primer cambio se observa alrededor de 230°C de un sistema cristalino (o fase) ortorrómbico a uno tetragonal, el segundo cambio es alrededor de 390°C correspondiente al cambio del sistema tetragonal al cúbico especialmente para el compuesto base KN.

El compuesto KNLf05, presenta únicamente un cambio en la permitividad alrededor de 370 C a las dos frecuencias y corresponde a una transformación de fase de tetragonal a cúbico. Mientras que para el KNLM05 las curvas de permitividad dieléctrica relativa observada son poco intensas.

La permitividad dieléctrica relativa de KNEf05 a 1 kHz presenta un cambio correspondiente a la transformación fase alrededor de 255°C. Al igual que el otro compuesto dopado con manganeso KNEM05 el cual, muestra una permitividad dieléctrica relativa muy pequeña.

Las pérdidas dieléctricas del material en función de la temperatura, a las dos frecuencias medidas presentan un cambio relacionado con el cambio de fase de las diferentes composiciones, alrededor de 390°C, ferroeléctrico a paraeléctrico, con excepción KN y KNLM05, los cuales presentan dos cambios de fase.

Las medidas de permitividad dieléctrica y de la tangente de pérdidas del KNN y sus soluciones sólidas a 1 kHz se muestran en la **Figura 55**, mientras que a 10 kHz se presenta en la **Figura 56**. En la gráfica de permitividad se muestran dos cambios de fase, el primero alrededor de 220°C correspondiente a la transformación de fase de ortorrómbico a

tetragonal, y la segunda se encuentra alrededor de 430°C correspondiente a la transformación de tetragonal a cúbico.

Las medidas de permitividad del KNNLF05 muestran dos transformaciones de ortorrómbico a tetragonal y de tetragonal a cúbico, la primera a 210°C, y la segunda tiene lugar a 380°C, esta disminución de la temperatura de Curie puede ser relacionada con los cambios estructurales causados por el dopaje.

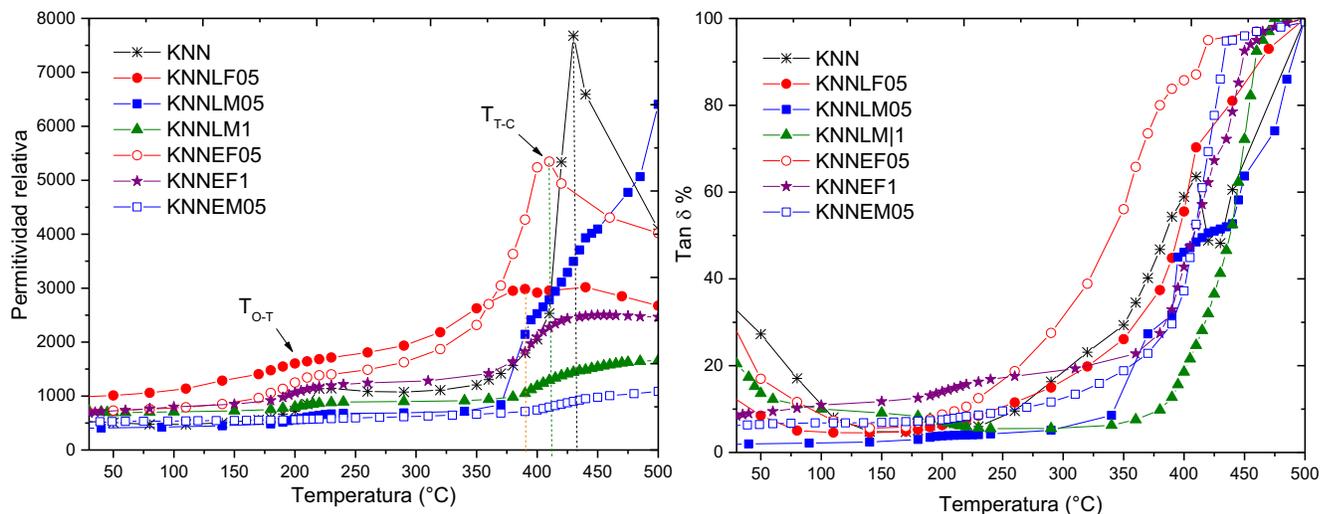


Figura 55. Permitividad dieléctrica relativa y Tangente de pérdidas vs temperatura del KNN y sus soluciones sólidas a 1 kHz.

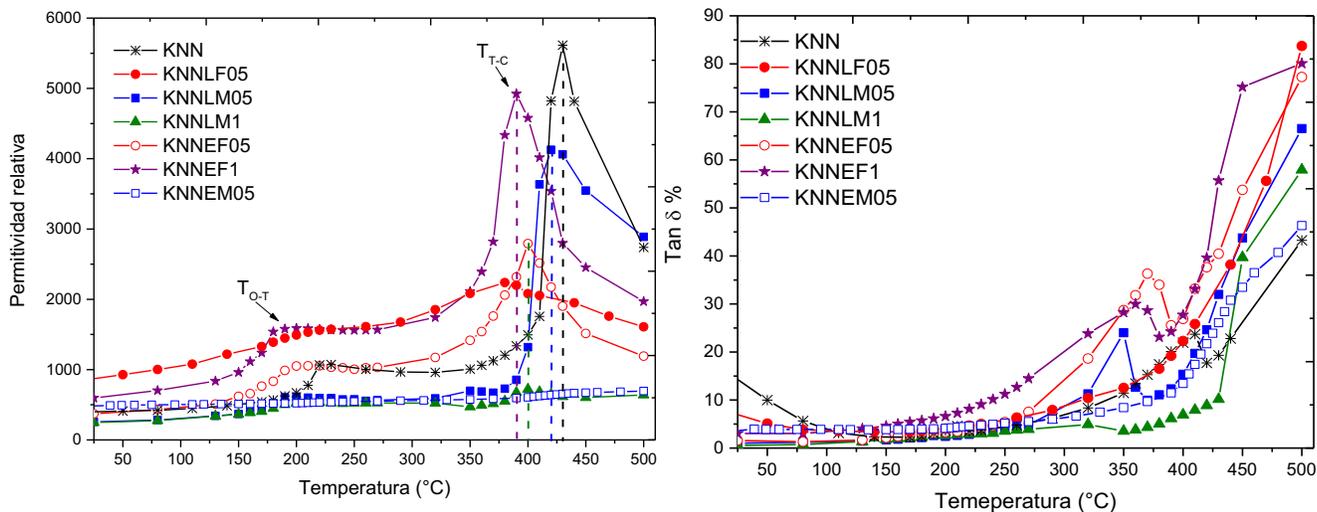


Figura 56. Permitividad dieléctrica relativa y Tangente de pérdidas vs temperatura del KNN y sus soluciones sólidas a 10 kHz.

Mientras que para los compuestos KNNLM1 y KNNLM05, se observan una disminución en la permitividad dieléctrica, esto se debe a la conducción incipiente presentada por la solución sólida al 1% (KNNLM1), no obstante se observaron las dos transformaciones del sistema cristalino; la primera alrededor de los 200°C para las dos muestras, y para la segunda transformación varía con respecto al dopaje; para la solución sólida co-dopada al 0.5% la transición se encuentra alrededor de 410°C, y para la solución sólida al 1% está alrededor de 400°C.

Por otra parte, las medidas de permitividad dieléctrica de los compuestos KNNEF05 y KNNEF1 se diferencian por los valores de permitividad dieléctrica y por la temperatura de transición de fase, el primer cambio se presenta alrededor de 195°C para KNNEF1 y a 205°C para KNNEF05, y el segundo se encuentra alrededor de los 395°C para KNNEF1 y a 405°C para el KNNEF05, por otra parte, dependiendo de la frecuencia de medición la permitividad dieléctrica del KNNEF05 decrece en comparación del KNNEF1.

Finalmente, las medidas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura del compuesto KNNEM05 presentan dos transiciones correspondientes a los cambios de fase de ortorrómbica a tetragonal en 230°C y de tetragonal a cúbica en 410°C.

En las figuras correspondientes a la permitividad y pérdidas dieléctricas (**Figura. 55 y 56**) se observa claramente la transición entre las fases ferroeléctrica (romboédrica) y paraeléctrica (cúbica) en el entorno de los 400°C a 450°C. Es más difícil observar la transición (200–C) entre las dos fases ferroeléctricas tetragonal y romboédrica ya que el pico correspondiente en la permitividad es menor y está superpuesto con el fondo del pico de alta temperatura.

Las tangentes de pérdidas presentadas por los compuestos KNNEF05 y KNNEF1 son altas en comparación de los compuestos KNNLM1 y KNNLM05, sin embargo, la composición KNNEF1 presenta las dos transformaciones de fase a las dos frecuencias de medición. Por otra parte, la composición KNNEM05 presenta un cambio de fase a 1 kHz mientras que a 10 kHz se observan los dos cambios esto puede deberse a la conducción inducida por la mezcla de valencias introducida por el ion manganeso.

3.8. Medidas Piezoeléctricas

La caracterización piezoeléctrica requiere la polarización de las pastillas con un voltaje continuo que puede variar de 1.5 – 2.0kV después de polarizarse se midieron los parámetros piezoeléctricos. En la **Figura 57** muestra un ejemplo del espectro de la resonancia planar, usada para el cálculo de los coeficientes contenidos en la Tabla 6. En lugar de usar la gráfica usual del módulo de la impedancia y su fase, la gráfica fue hecha usando la resistencia (R, parte real de la impedancia) y la conductancia (G, parte real de la admitancia), obteniendo así máximos, que serán usados en los cálculos de los diferentes coeficientes piezoeléctricos **Tabla 6**, mientras que el coeficiente piezoeléctrico hidrostático d_h se calculó para las soluciones sólidas en las que se lograron medir los parámetros d_{31} y d_{33} .

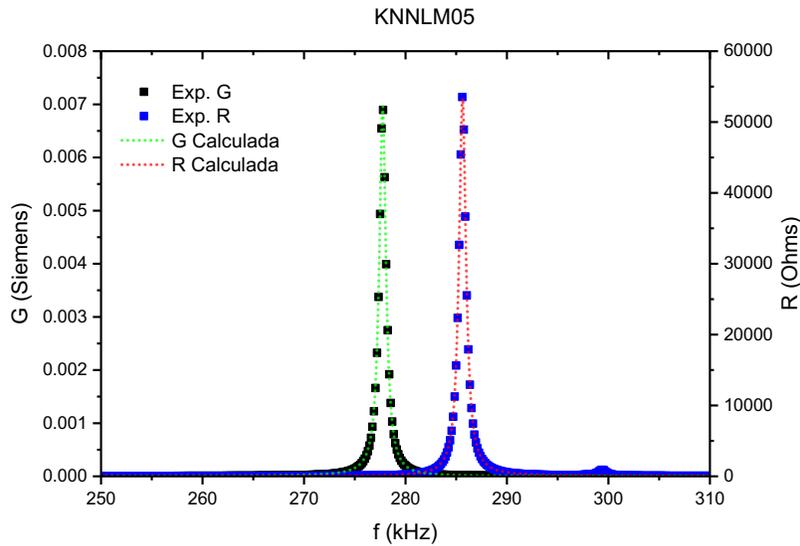


Figura 57. Espectro de la resonancia planar del KNNLM05.

Compuesto	KN	KNEuFe05	KNN	KNNLM05	KNNLM1	KNNEF05	KNNEF1
ρ (g/cm ³)			4.34	4.4	4.27	4.375	4.415
N _p (kHz·mm)	-	-	3357	2997	2353	2874	3378
k _p (%)	-	-	34.1	26,7	16.8	23.9	31.9
k ₃₁ (%)	-	-	20.0	13.7	12.0	14.2	18.7
Módulo de Poisson	-	-	0.311 + 0.0003 i	0.475 + 0.0001 i	-	0.295 - 0.0001 i	0.312 + 0.0001 i
c _{11p} ^E (10 ¹⁰ N·m ⁻²)	-	-	11.43 + 0.04 i	8.42 + 0.02 i	7.03 + 0.04 i	8.52 + 0.04 i	11.76 + 0.16 i
c _{11p} ^D (10 ¹⁰ N·m ⁻²)	-	-	12.41 + 0.04 i	8.90 + 0.03 i	7.13 + 0.04 i	8.86 + 0.04 i	12.64 + 0.15 i
s ₁₁ ^E (10 ⁻¹² m ² ·N ⁻¹)	-	-	9.69 - 0.03 i	15.33 - 0.04 i	14.23 - 0.07 i	12.85 - 0.05 i	9.42 - 0.13 i
s ₁₂ ^E (10 ⁻¹² m ² ·N ⁻¹)	-	-	-3.02 + 0.01 i	-7.28 + 0.02 i	-	-3.79 + 0.02 i	-2.94 + 0.04 i
s ₆₆ ^E (10 ⁻¹² m ² ·N ⁻¹)	-	-	25.41 - 0.09 i	45.23 - 0.13 i	27.72 - 0.14 i	33.26 - 0.14 i	24.71 - 0.33 i
s ₁₁ ^D (10 ⁻¹² m ² ·N ⁻¹)	-	-	9.30 - 0.03 i	15.05 - 0.04 i	14.02 - 0.07 i	12.59 - 0.0520 i	9.09 - 0.11 i
s ₁₂ ^D (10 ⁻¹² m ² ·N ⁻¹)	-	-	-3.40 + 0.01 i	-7.60 + 0.02 i	-	-4.04 + 0.02 i	-3.27 + 0.05 i
tan δ	-	-	0.015	0.012	0.030	0.021	0.037
ϵ_{33}^T (real)			244.86	257.38	203.14	395.23	552.15
g ₃₁ (10 ⁻³ m·V·N ⁻¹)	-	-	-13.37 - 0.08 i	-11.21 - 0.06 i	-10.67 - 0.14 i	-8.60 - 0.05 i	-8.21 + 0.01 i
d ₃₁ (10 ⁻¹² C·N ⁻¹)	11	6	-28.99 + 0.27 i	-25.55 + 0.19 i	-19.20 + 0.36 i	-30.09 + 0.44 i	-40.13 + 1.56 i
d ₃₃ (10 ⁻¹² C/N)	28	28	98	120	94	105	116
d _h (10 ⁻¹² C/N)	46	40	40	69	56	45	36

Tabla 6. Coeficientes piezoeléctricos.

La **Tabla 6** muestra los mejores coeficientes piezoeléctricos obtenidos durante este trabajo de los cuales ha de hacerse notar el d_h presentados por los compuestos KN, KNNLM05 y KNNEF1, son semejantes a los reportados para el PZT en dispositivos usados en sonares [16-22].

Los resultados obtenidos de las soluciones sólidas de KN revelaron que no hay un gran cambio con las propiedades piezoeléctricas y en algunas de estas propiedades son menores las del compuesto base. Lo que denota un gran cambio en la estructura electrónica del material, que se puede deber a la mezcla de iones con diferentes estados de oxidación, así como el cambio de fase de ortorrómbico a pseudo-tetragonal a temperatura ambiente.

Por lo que se decidió cambiar el compuesto base por el $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN), que está compuesto por un ferroeléctrico $KNbO_3$ y un paraeléctrico $NaNbO_3$ y que se ha estudiado ampliamente en la búsqueda de un piezoeléctrico libre de plomo que puede emular algunos parámetros del PZT [18, 23-26]

Después de haber analizado los resultados de las propiedades piezoeléctricas obtenidos de KN y sus soluciones sólidas, se optó por disminuir la cantidad del dopaje. Se hace notar

que los valores de los parámetros piezoeléctricos del KNN difieren mucho de los obtenidos en el KN.

Finalmente se resumirán todos los resultados obtenidos a lo largo de la investigación en dos tablas, la primera contendrá los resultados obtenidos para las soluciones sólidas de KN, además del compuesto base (**Tabla 7**). De igual forma la **Tabla 8** contendrá los datos correspondientes al compuesto KNN y sus soluciones sólidas.

Compuesto	Síntesis		Luminiscencia	% de densificación	Campo coercitivo (kV)	Polarización remanente ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	d_{33} (pC/N)
	Cerámica	Horneado					
KN	X	X		94	0.6	2.1	24
KNLF20	X		X				
KNLF5	X	X	X				
KNLF05	X			93	0.7	2	20
KNLM5	X						
KNLM05	X			98	0.15	0.3	20
KNEF3	X	X		96	0.5	0.45	
KNEF05	X	X		93	0.6	0.42	28
KNEM3	X						
KNEM05	X			98	0.75	2.4	24

Tabla 7. Datos obtenidos para el KN y sus soluciones sólidas.

Los resultados obtenidos y presentados en la **Tabla 7**, corroboran que la síntesis por horneado permite el aumento en el límite de solubilidad de este tipo de dopajes, sin embargo, los compuestos sintetizados por el método cerámico presentan los mejores resultados ferroeléctricos y piezoeléctricos, como lo muestra el KNEF05. Mientras que los únicos compuestos que presentaron propiedades luminiscentes fueron las soluciones sólidas de lantano-hierro dopados al 20% y al 5%, sin embargo, no se pudieron medir los parámetros de acoplamiento electromecánico k_p , para estos compuestos.

Compuesto	Luminiscencia	% de densificación	Campo coercitivo (kV)	Polarización remanente ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	d_{33} (pC/N)	%k _p
KNN		94.6	0.9	6.2	98	34.1
KNNLF1		94				
KNNLF05		95	1.25	9	56	
KNNLM1	X	94.2	0.75	13.5	94	16.8
KNNLM05	X	97.9	1	11	120	26.7
KNNEF1	X	96.7	1	13	116	31.9
KNNEF05	X	96.4	0.8	5.6	105	23.9
KNNEM05		96	0.7	13	54	

Tabla 8. Datos obtenidos para el KNN y sus soluciones sólidas

De la **Tabla 8** podemos verificar que el aumento del dopaje afecta las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, con la excepción del compuesto KNNEF1, no obstante se determinó que para esta solución sólida al aumentar la cantidad de dopante en este sistema las propiedades caen nuevamente, además, el cambio de sistema base fue determinante para la obtención de mejores propiedades ferroeléctricas, mejorando las presentadas por el compuesto base en el caso de las composiciones KNNLM05, KNNEF05 y KNNEF1.

En la **Tabla 9**, se comparan los valores de las propiedades piezoeléctricas de algunos materiales comerciales basados en BaTiO₃ o PZT.

Una aplicación específica demanda que una o varias de sus propiedades tenga un valor alto, mientras que las restantes pueden minimizarse o tener un valor bajo.

Parámetro	Material			
	P3*	P-6C*	P-6E*	PZ46‡
k_P	0.22	0.39	0.46	0.03
$-d_{31}$ (pC/N)	44	3	94	2
d_{33} (pC/N)	133	135	235	18
$\tan \delta$ (%)	0.5	1	1.4	0.4
T_C (°C)	120	320	270	650
S_{11}^E (10^{-12} m ² /N)	8.7	9.4	11.1	11
S_{12}^E (10^{-12} m ² /N)	-2.6	-3	-3.6	---
$-g_{13}$ (10^{-3} Vm/N)	5	8	8	2
g_{33} (10^{-3} Vm/N)	14	19	19	17
ρ (gr/cm ³)	5.6	7.7	7.6	6.5
Aplicación	Sonares	Sensores de Movimiento	Sensores	Sensores de alta temperatura

Tabla 9. Propiedades piezoeléctricas de algunos materiales comerciales

*P3- BaTiO₃ con aditivos; P-6C y P-6E cerámicos de PZT. Estos valores fueron tomados de productos comerciales de la empresa *muRata*. ‡PZ46 es una composición a base de titanato de bismuto, datos obtenidos del producto comercial de la empresa FERROPERM PIEZOCERAMICS A/S [27].

Referencias

1. Barbara Malic, Janez Bernard, Janez Holc, Darja Jenko and Marija Kosec Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2005, vol. 25, **12**, pp. 707–2711.
2. Tellier J., Malic B., Dkhil B., Jenko D., Cilensek J., Kosec M., Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites, *Solid State Sci.*, 2009, vol. 11, **320**.
3. Xiao-Fei Wang, Jing-Juan Xu, Hong-Yuan Chen. A new electrochemiluminescence Emission of Mn²⁺ -doped ZnS nanocrystals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, pp. 17581 – 17585.
4. Yan Cheng, Meng Wang, Jing Wang, Mingmei Wu, Chengxin Wang, A high color purity red emitting phosphor CaYAlO₄:Mn⁴⁺ for LEDs, *Journal of Solid State Lighting*, 2014, vol. 1:15.
5. George D. Watkins, Electron spin resonance of Mn⁺⁺ in alkali chlorides: association with vacancies and impurities, *Physycal Review*, 1958, vol. 113, **1**, pp. 79 – 89.
6. C. Medrano P., J. Hernández A., H. Murrieta S., Luminescence and EPR studies in KNbO₃ doped crystals, *Ferroelectrics*, 1996, vol. 182, pp. 81 – 90.
7. Y. Zhydachevskii, A. Suchocki, A. Pajaczowska, A. Kloss, A. Szysiak and A. Reszka, Spectroscopic properties of Mn⁴⁺ ions in SrLaAlO₄, *Optical Materials*, 2015, vol. 35, **9**, pp. 1664 – 68.
8. Te- Hua Fang, Yu-Jen Hsiao, Yee-Shin Chang, Ye-Hwei Chang, Photoluminescent characterization of KNbO₃:Eu³⁺, *Materials Chemistry and physics*, 2006, vol. 100, pp. 418 – 422.
9. K. B. Kim, K. W. Koo, T. Y. Cho, H. G. Chun, Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor, *Mater. Chem. Phys.* 2003, vol. 80, **682**.
10. J. Wang, H. Song, X. Kong, H. Peng, B. Sun, B. Chen, J. Zhang, W. Xu, H. Xia, Fluorescence properties of trivalent europium doped in various niobate codoped glasses, *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, **3**, pp. 1482 – 86.
11. S. K. Misra, S. I. Andronenco, A. Thurber, A. Punnose and A. Nalepa, An X-and Q-band Fe³⁺ EPR study of nanoparticles of magnetic semiconductor Zn_{1-x}Fe_xO, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, vol. 363, pp. 82 – 87.
12. P. B. Devaraja, D. N. Avadhani, H. Nagabhushana, S. C. Prashantha, S. C. Sharma, B. M. Nagabhushana, H. P. Nagaswarupa, B. Daruka Prasad. Luminescence properties of MgO:Fe³⁺ nanopowders for WLEDs under NUV excitation prepared via propellant combustion route, *J. of Radiation Research and Appl. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 362 – 73.

13. Ho Kim Dan, Dacheng Zhou, Rongfei Wang, Qing Jiao, Zhengwen Yang, Zhiguo Song, Xue Yu, Jianbei Qui., Effect of Mn²⁺ ions on the enhancement upconversion emission and energy transfer of Mn²⁺/Tb³⁺/Yb³⁺ tri-doped transparent glass-ceramics, *Materials Letters*, 2015, vol. 150, pp. 76 – 80.
14. Indrajeet Mishra, Ram Kripal, Sanjay Misra, Electron Paramagnetic Resonance of Mn²⁺-Doped Cadmium Formate Dihydrate Single Crystals, *Chin. Phys. Lett.*, 2012, vol. 29, **3**.
15. J. F. Scott, Ferroelectrics go bananas, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, vol. 20, 021001.
16. Gene H. Haertling. Ferroelectric ceramics: history and technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82, **4**, pp. 797–818.
17. Decarpigny, J.-N.; Hamonic, B.; Wilson, O.B., Jr. The design of low-frequency underwater acoustic projectors: present status and future trends, *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 1991, vol. 16, **1**, pp. 107 – 22.
18. Carol Zwick Rosen, Basavaraj V. Hiremath, Robert Newnham., Piezoelectricity, Key papers in physics No 5, American Institute of Physics: New York, NY, 1992.
19. C. R. Bowen, V. Yu Potolov, Piezoelectric sensitivity of PbTiO₃-based Ceramic/polymer composited with 0-3 and 3-3 connectivity, *Acta Materialia*, 2003, vol. 51, **17**, pp. 4965 – 76.
20. C. Alemany, A.M. Gonzalez, L. Pardo, B. Jimenez, F. Carmona, J. Mendiola, Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1995, vol. 28, pp. 945–956.
21. P. K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *J. Mater. Sci.* 2009, vol. 44, pp. 5049 – 62.
22. Y. Saito, H. Takko, T. Tani, T. Nonoyama, K. Tkatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature*, 2004, vol. 432, **84**.
23. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe. *Piezoelectric ceramics*, Academic Press London and New York 1971 pp. 7 – 48, 185 – 210.
24. Ke Wang and Jing-Feng Li, Analysis of crystallographic evolution in (Na,K)NbO₃-based lead-free piezoceramics by x-ray diffraction, *Applied Physics Letters*, 2007, 91262902.
25. E. Ringgard and T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 25, pp. 1701 – 06.
26. María Elena Villafuerte-Castrejón, Emilio Morán, Armando Reyes-Montero, Rodrigo Vivar-Ocampo, Jesús-Alejandro Peña-Jiménez, Salvador-Oliver Rea-López and Lorena Pardo, Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge, *Materials*, 2016, vol. 9, **21**; doi: 10.3390/ma9010021.
27. *Piezoelectrics Ceramics Sensors*, Murata Innovator in Electronics, Murata Manufacturing Co., Ltd. Cat. No. P19E-8.

4. Conclusiones

Se sintetizaron ocho series de soluciones sólidas tanto por el método cerámico como por el método de horneado del KNbO_3 y del $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, con La-Fe, Eu-Fe, La-Mn y Eu-Mn obteniendo la fase perovskita pura, confirmada por difracción de rayos X, en todos los compuestos y siendo la síntesis por horneado, la ideal para dopajes mayores al 6%. Los compuestos que presentaron una buena densificación, son los sintetizados y sinterizados por el método cerámico.

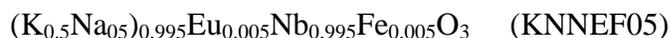
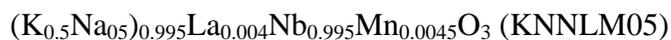
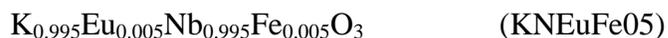
Los datos del refinamiento Rietveld mostraron cambios en los parámetros de red en función de la cantidad de dopaje introducido en la red cristalina y cambios de fases de ortorrómbico al tetragonal.

Las medidas ópticas y de EPR revelaron el estado de oxidación del Mn. Los resultados de EPR muestran un estado de oxidación del Mn como $2+$, mientras, la caracterización óptica presentaba transiciones características del Mn^{4+} como ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ a 720nm, sin embargo, la presencia de la banda a 580nm adscrita a la transición ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ confirma la existencia del Mn^{2+} y por lo tanto la presencia de iones Mn con distinto estado de oxidación que explica el comportamiento conductor de las muestras con manganeso a altos dopajes, inhibiendo así los coeficientes piezoeléctricos.

Por otra parte, los resultados de EPR y la transición óptica ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ a 705nm del Fe^{3+} confirman el estado de oxidación de este ion, mientras el cambio en la intensidad relativa de las transiciones $({}^7\text{F}_2)/I({}^7\text{F}_1)$ evidencia la alta distorsión en la estructura cristalina debido a la cantidad de dopante, lo que se relaciona directamente con la propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de los compuestos co-dopados con $\text{Eu}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$.

Las soluciones sólidas sintetizadas con hasta 1% de dopaje demostraron ser buenos materiales dieléctricos, mientras los dopados con más de 1% presentan una pérdida en las propiedades luminiscentes por extinción óptica, además de presentar una conducción evidente, lo que los hace buenos candidatos a ser materiales semiconductores.

Las mejoras en las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas, ferroeléctricas y en algunos casos ópticas, fueron presentadas por los siguientes compuestos:



Estos compuestos presentaron una mejora en las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas, además de mostrar actividad óptica, resaltando en particular las presentadas por el compuesto KNNLM05 que puede ser aplicado en sonares, este compuesto presenta además luminiscencia con una vida media de 2.2ms.

Las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas de las soluciones sólidas de KNN por su alta temperatura de Curie son buenas candidatas para ser aplicadas en actuadores, sensores de alta temperatura, sensores de movimiento e incluso sonares, siendo una opción viable para competir con los actuales hechos con plomo.

Todas las soluciones sólidas tanto del KNbO_3 como del $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ fueron determinantes para elucidar los parámetros que se deben de cuidar al momento de sintetizar y sinterizar una solución sólida con este tipo de co-dopantes, por ejemplo:

- La selección del compuesto base
- La selección y la cantidad de los dopantes
- La presencia de cationes con distintos estados de oxidación generados a lo largo de la síntesis y sinterización
- El tamaño y la morfología del grano, así como la densificación de la pastilla sinterizada

ANEXO

Article

Optical and Piezoelectric Study of KNN Solid Solutions Co-Doped with La-Mn and Eu-Fe

Jesús-Alejandro Peña-Jiménez ¹, Federico González ², Rigoberto López-Juárez ³, José-Manuel Hernández-Alcántara ⁴, Enrique Camarillo ⁴, Héctor Murrieta-Sánchez ⁴, Lorena Pardo ⁵ and María-Elena Villafuerte-Castrejón ^{1,5,*}

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, A.P. 70-360, México D.F. 04510, Mexico; jesusalejandropea@gmail.com

² Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, México D.F. 09340, Mexico; fgg@xanum.uam.mx

³ Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, Morelia C.P. 58190, Mexico; rlopez@iim.unam.mx

⁴ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, México D.F. 04510, Mexico; josemh@fisica.unam.mx (J.-M.H.-A.); cgarcia@fisica.unam.mx (E.C.); murrieta@fisica.unam.mx (H.M.-S.)

⁵ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC. c/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3. Cantoblanco, Madrid 28049, Spain; lpardo@icmm.csic.es

* Correspondence: mevc@unam.mx; Tel.: +52-55-5622-4646

Academic Editor: Beatriz Noheda

Received: 15 July 2016; Accepted: 22 September 2016; Published: 28 September 2016

Abstract: The solid-state method was used to synthesize single phase potassium-sodium niobate (KNN) co-doped with the $\text{La}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ and $\text{Eu}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ ion pairs. Structural determination of all studied solid solutions was accomplished by XRD and Rietveld refinement method. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies were performed to determine the oxidation state of paramagnetic centers. Optical spectroscopy measurements, excitation, emission and decay lifetime were carried out for each solid solution. The present study reveals that doping KNN with $\text{La}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ and $\text{Eu}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ at concentrations of 0.5 mol % and 1 mol %, respectively, improves the ferroelectric and piezoelectric behavior and induce the generation of optical properties in the material for potential applications.

Keywords: perovskite; alkaline niobates; co-doping; lead-free ceramics; Rietveld method; EPR; optical activity; dielectric permittivity; ferroelectricity; piezoelectricity

1. Introduction

Lead-based piezoelectric ceramics, such as the lead titanate-zirconate (PZT) family, have played an important role for several decades because of their excellent piezoelectric and electromechanical properties [1]. However, due to the use of PbO during processing and its toxicity, the development of lead-free piezoceramics has become a worldwide research topic in materials [2–4]. Alkali niobate ceramics based on $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) have received more attention after Saito et al. [5] improved the piezoelectric coefficient d_{33} to 416 pC/N by doping with Li, Ta and Sb, making the perovskite more covalent and increasing the $\langle 001 \rangle$ orientation.

The $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) is a solid solution formed between an antiferroelectric compound NaNbO_3 and a ferroelectric compound KNbO_3 , whose phase diagram shows that, at room temperature, the orthorhombic phase becomes stable in the range of $0.475 < x < 1$, and the monoclinic phase becomes stable in the range of $0.32 < x < 0.475$ [6–8]. In the KNN processing the main disadvantage is the volatility of sodium and potassium at temperatures above 850 °C used at synthesis and sintering steps [9].

It has been reported that addition of Mn_2O_3 or MnO_2 could be used to reduce the leakage current in KNN ceramics, because they diminish the amount of oxygen vacancies formed due the volatilization of alkali ions by increasing the valence of Mn^{2+} or decreasing the valence of Mn^{4+} [10–12]. Besides, this selection of doping is promising as transparent glass ceramics showed optical properties ascribed to Mn^{2+} ions [13].

On the other hand, lead-free $((1-x)/2) \text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{3-x}/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ piezoelectric ceramics ($x = 0$, to 3.0 mol %) have been prepared by conventional ceramic sintering process [14]. K^+ and Na^+ vacancies, originating from the volatilization of alkali metal elements, and charge compensation by the diffused Fe^{3+} ions at low doping concentration (0.4 mol %) might be responsible for the higher tetragonal distortion of the structure and for inducing domain wall motions, which improves the electrical properties. Fe_2O_3 has been added also to enhance the piezoelectric properties in single crystals of ferroelectric potassium tantalate niobate ($\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$) [15].

Previous reports have shown that, additionally to the improvement of the piezoelectric properties, luminescent response can be achieved by doping KN and KNN with rare-earths, such as Pr^{3+} , Er^{3+} and Eu^{3+} [16–19]. Rare-earth doped materials have been of great scientific interest in developing photonic devices and for the next flat-panel display generation. Eu^{3+} -doped materials have been extensively studied because of their transitions from $^5\text{D}_0$ to $^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) levels. Mainly, the transition $^5\text{D}_0$ to $^7\text{F}_2$, involved in wavelength peaks around 610–630 nm, shows bright red luminescence and laser action in a variety of glasses and single crystals [16–18].

Being a ferroelectric with perovskite structure KNN ceramics have been widely studied as the host material for photoluminescence application in nonlinear optics. The doping is of great importance in modifying the crystallographic phase and tuning photoluminescence properties in the invisible-near infrared range [16–18]. Although not yet studied, it is possible that co-doped KN and KNN could exhibit simultaneously piezoelectric and luminescent properties. The works on simultaneous characterization of the electrical (ferro- or piezo-electric) and optical properties in the search for multifunctional materials are scarce to date but slowly increased in the last few years [20–22]. Besides, co-doping for this dual purpose has not yet been studied.

This work reports the synthesis of KNN and its solid solutions substituting Na^+ and K^+ in the A site of perovskite structure with La^{3+} and Eu^{3+} , and Nb^{5+} in the B site with Mn^{4+} and Fe^{3+} . The co-doped studied materials were prepared according with the formulations of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-(4x/5)}\text{La}_{(4x/5)})(\text{Nb}_{(1-(4.5x/5))}\text{Mn}_{(4.5x/5)})\text{O}_3$ and $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$, with $x = 0.005$ and $x = 0.01$. The purpose of using ions in those pairs was to maintain the charge balance and to establish the co-dopant effect avoiding redox process induced by vacancies generation. Furthermore, transition metals were added with the aim to enhance the ferroelectric, piezoelectric and dielectric properties [12,14,23], meanwhile both Mn and rare earths cations are expected to arise optical activity and La is expected to minimize the manganese reduction [10–12].

2. Results and Discussion

2.1. Structural Characterization

In order to facilitate data handling, the chemical formulas of the studied compounds are named as follows:

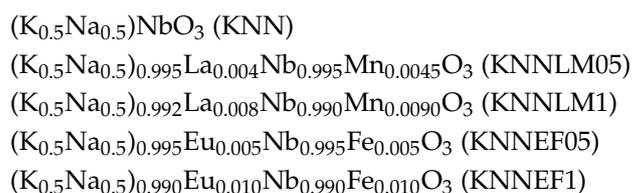


Figure 1 shows X-ray diffraction patterns and the calculated plots corresponding to the Rietveld refinement of the studied compounds. All of them show single crystalline phase indicating the

solubility of the dopants into the KNN crystal structure (JCPDS No 00-061-0315), with evolution from the orthorhombic symmetry, described by Malic et al. [24], as the co-doping increase. The studied compositions were selected after a separate study, not shown here, to ensure that they constitute solid solutions. The solubility limit in KNNLM and KNNEF was determined to correspond to $x \equiv 0.054$ for KNNLM and $x \equiv 0.056$ for KNNEF samples. The obtained data from Rietveld analysis are listed in Table 1.

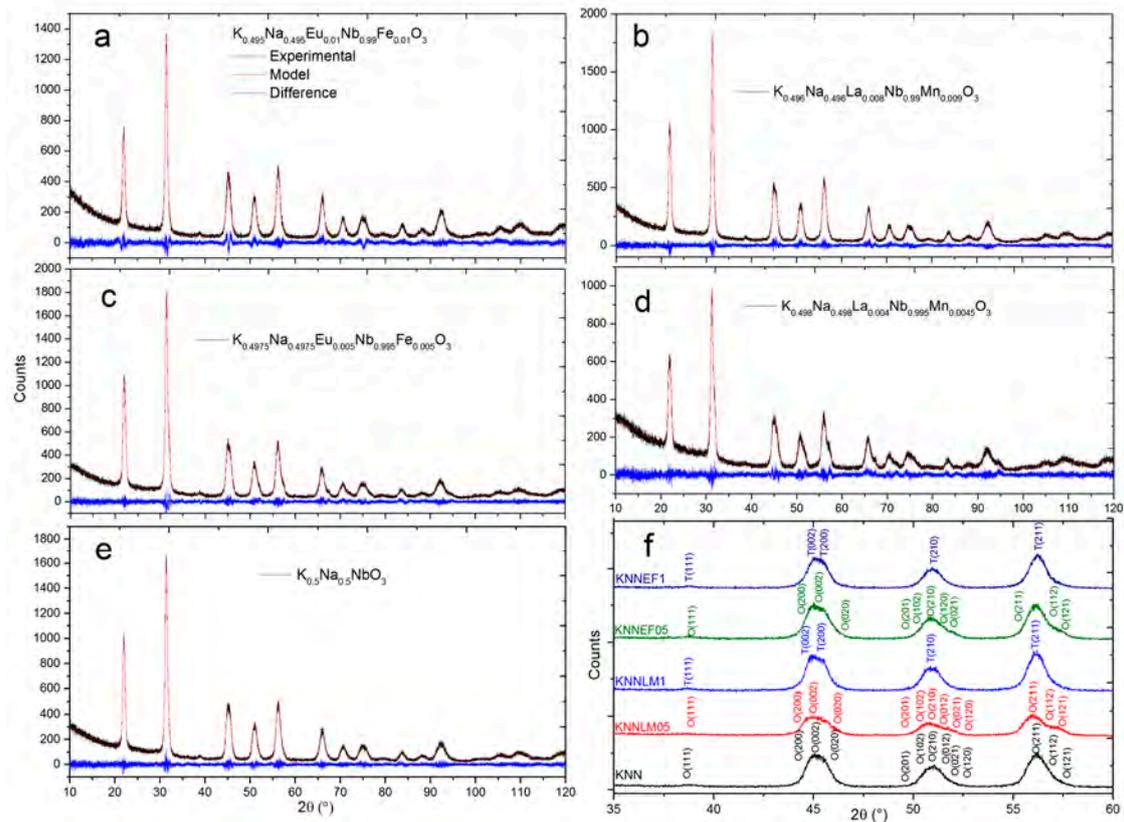


Figure 1. Experimental XRD patterns and results of their Rietveld refinement: (a) $K_{0.495}Na_{0.495}Eu_{0.01}Nb_{0.99}Fe_{0.01}O_3$, (b) $K_{0.496}Na_{0.496}La_{0.008}Nb_{0.99}Mn_{0.009}O_3$, (c) $K_{0.4973}Na_{0.4973}Eu_{0.0025}Nb_{0.995}Fe_{0.005}O_3$, (d) $K_{0.495}Na_{0.495}La_{0.004}Nb_{0.995}Mn_{0.0045}O_3$, (e) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, (f) comparison of some relevant peaks.

Table 1. Crystallographic parameters obtained from Rietveld refinement analysis for all solid solutions.

Composition	KNN	KNNLM05	KNNLM1	KNNEF05	KNNEF1
Composition	100%	11.07%	10.09%	9.7%	11.04%
a (Å)	4.005 ^a	3.101 (6)	3.964 (2)	3.261 (4)	3.976 (2)
b (Å)	10.03	11.07	10.09	9.76	11.04
c (Å)	3.944 ^a	3.601 (2)	3.964 (3)	3.317 (4)	3.976 (2)
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	tetragonal	orthorhombic	tetragonal
Space group	Amn2	Amn2	Bm2	Amn2	Bm2
Crystal system	127 (3)	121 (1)	tetragonal	122 (1)	124 (1)
Average crystallite size (nm)	37 (3)	54 (4)	8 (3)	39 (3)	30 (2)
Calculated density (g/cm ³)	4.578	4.495 (6)	4.528 (3)	4.543 (4)	4.568 (4)
Volume (Å ³)	127 (2)	121 (1)	122 (1)	122 (1)	124 (1)
Average crystallite size (nm)	37 (3)	54 (4)	8 (3)	39 (3)	30 (2)
Calculated density (g/cm ³)	4.578	4.495 (6)	4.528 (3)	4.543 (4)	4.568 (4)

Table 1 shows the percentage of weighted profile R-factor (R_{wp}), which is the figure of merit commonly used in Rietveld refinement, the crystal cell parameters, average crystal size and density of the samples. The comparison of the estimated crystal cell parameters and density for all samples with the data available in the literature for pure KNN revealed that these parameters are in accordance commonly used in Rietveld refinement, the crystal cell parameters, average crystal size and density of the samples. The comparison of the estimated crystal cell parameters and density for all samples with the data available in the literature for pure KNN revealed that these parameters are in accordance with those ones previously reported [24]. It is worth noting the changes in crystal

with those ones previously reported [24]. It is worth noting the changes in crystal parameters, which result in a change of crystal symmetry, from orthorhombic [25] to tetragonal (see the comparison of some relevant peaks enlarged in Figure 1) and finally a mixture of symmetries as the amount of co-doping increases.

SEM images of the higher density samples, sintered at different temperatures are shown in Figure 2. The main feature observed is the change in crystal size, which can be ascribed to the dopant i.e., its presence influences the inhibition of growth rates by changing the defect concentration and therefore the mass diffusivity at the grain surface [26].

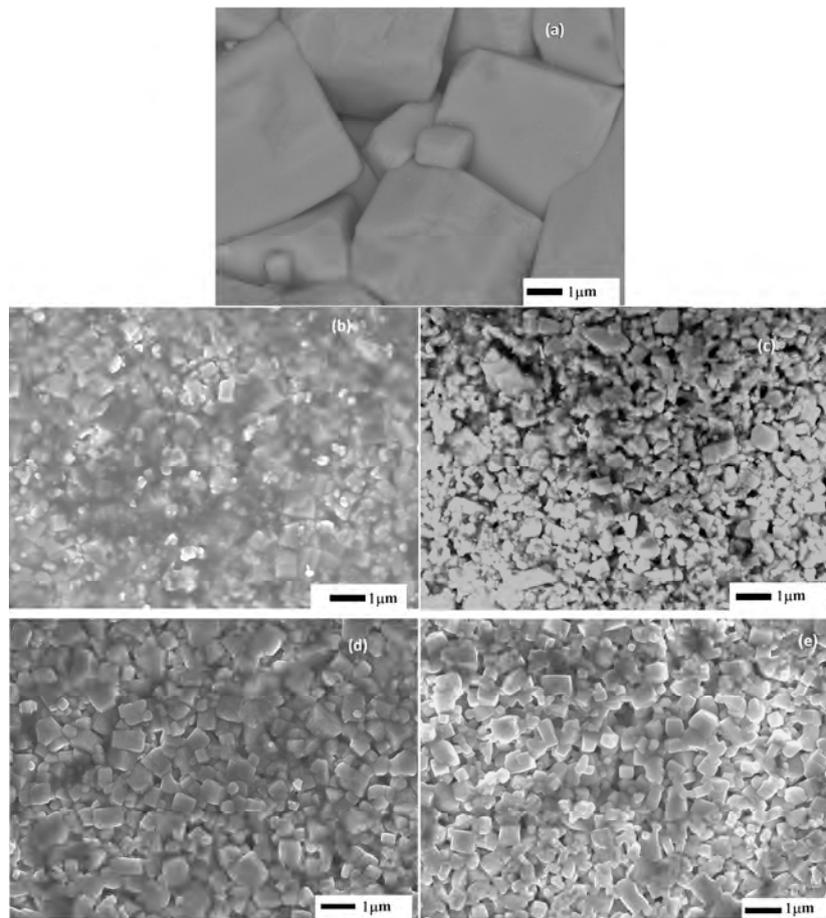


Figure 2. SEM images of sintered compounds (a) KNN, T = 1105 °C; (b) KNNLM05, T = 1155 °C; (c) KNNLM1, T = 1155 °C; (d) KNNEF05, T = 1150 °C and (e) KNNEF1, T = 1135 °C.

Densification for sintered pellets is presented in Table 2, which were determined by comparing the calculated values from Rietveld refinement given in Table 1 and the measured by Arquimedes method.

Table 2. Theoretical and experimental density and densification percentage for sintered compounds.

Compound	Calculated Density (g/cm ³)	Experimental Density (g/cm ³)	Densification (%)
KNN	4.578	4.329	94.6
KNNLM05	4.495 (6)	4.399	97.9
KNNLM1	4.578 (3)	4.266	94.2
KNNLM05	4.495 (6)	4.399	97.9
KNNEF05	4.543 (4)	4.378	96.4
KNNLM1	4.528 (3)	4.266	94.2
KNNEF1	4.588 (4)	4.419	96.7
KNNEF05	4.543 (4)	4.378	96.4
KNNEF1	4.568 (4)	4.419	96.7

In Table 2 the lower densification value was obtained for KNNLM1 sample, most probably due to structural defects associated with the difference in ionic size and oxidation state of the La³⁺ with respect to K⁺ and Na⁺ and Mn²⁺/Mn⁴⁺ with respect to Nb⁵⁺. In order to get insight on the defect structure and valence state of the dopants in the studied compounds both EPR and luminescence studies were carried out.

2.2. EPR and Optical Analysis

EPR spectra are shown in Figure 3. The EPR technique is commonly used to determine the oxidation level of paramagnetic centers present in the compounds. The spectra of KNNLM05 (Figure 3a) and KNNLM1 (Figure 3b) exhibit classic Mn²⁺ transitions around 330 mT, which correspond to a ground state ⁶S_{5/2} with a spin value equal to S = 5/2. The difference between the KNNLM05 spectra is detailed as follows: (2) KNNLM05 (Figure 3a) the spectrum is split in six lines due to the hyperfine interaction with the ⁵⁵Mn nucleus [27–32]. In Figure 3b the spectrum shows only one broad signal, this response is related with the dipole–dipole interaction induced by the dopant concentration. This response is consistent with the presence of Mn²⁺ ion, which, at lower symmetries, could present the fine structure transition between the ligand field split in levels, corresponding to 5/2–3/2, 3/2–1/2, 1/2–1/2, –1/2–3/2 and –3/2–5/2 transitions [28]. Besides, at lower symmetries of Mn²⁺ the fine structure is split in levels, corresponding to 5/2–1/2, 1/2–1/2 and –3/2–5/2 transitions [28]. However, as a result of large anisotropy only a central signal with its six hyperfine components due to Mn²⁺ was observed and this signal can be overlapped by the response of Mn⁴⁺, being more sensitive for Mn⁴⁺ [27,35].

Meanwhile, the spectrum for KNNEF05, given in Figure 3c, exhibits two transitions [36–38]. The first one, with a small intensity at 154 mT might be assigned to Fe³⁺ by the 5/2–3/2 transition [36–38]. The second one at 330 mT is more intense and corresponds to the Fe³⁺ ground state ⁶S_{5/2} due to the 1/2–1/2 transition. Finally, the KNNEF1 compound (Figure 3d) shows two transitions: the first one at 330 mT and the second at 400 mT; these two signals could also be attributed to Fe³⁺. The particular shape of the spectrum may be due to a significantly distortion of the crystal environment around Fe³⁺ induced by the higher concentration of the dopant for this sample.

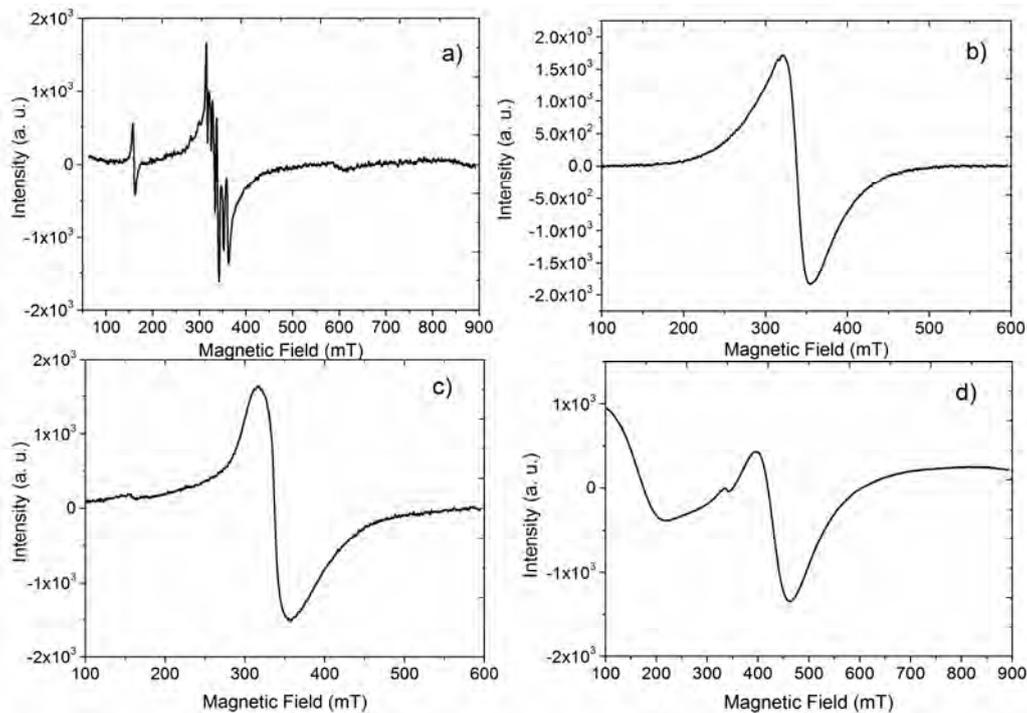


Figure 3. EPR spectra: (a) KNNLM05; (b) KNNLM1; (c) KNNEF05 and (d) KNNEF1.

structure at sites of K^+ and Na^+ (A-site) and Nb^{5+} (B-site), respectively, inducing the crystal structure distortion, and generating defects, which may be responsible for the implied dynamic de-excitation.

structure at sites of K^+ and Na^+ (A-site) and Nb^{5+} (B-site), respectively, inducing the crystal structure distortion, and generating defects, which may be responsible for the implied dynamic de-excitation.

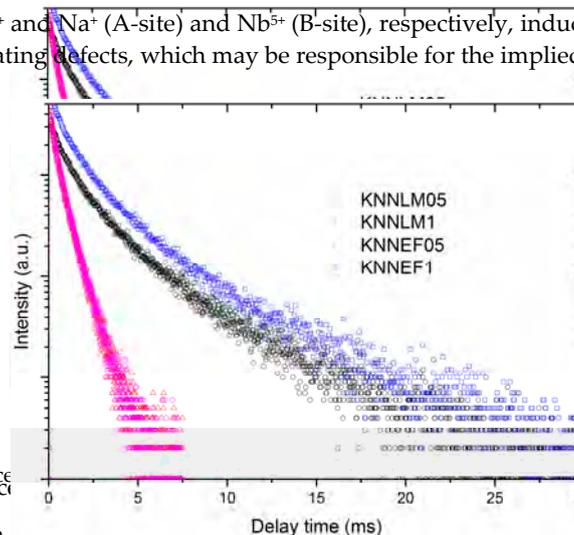


Figure 6. Luminescence decay curves for doped KNN ceramics.

Additionally, we have calculated the average lifetime for the transitions of ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (Mn^{4+}) and ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (Mn^{2+}) and ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ (Mn^{2+}) of the Eu³⁺ and Fe³⁺ ions. In the case of Eu³⁺, the average lifetime was 0.57 ms regardless of the concentration of Eu³⁺ and Fe³⁺. Similar results were obtained for the Mn^{4+} : the average lifetimes were 2.25 ms and 2.2 ms for the samples doped at 0.5% and 1%, respectively. Large lifetime values may be related with ion transition, which is due to the parity and spin forbidden transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ of Mn^{4+} . It should be noted that the excitation and emission spectra presented above do not show the presence of Mn^{2+} , like in EPR study, for that case another kind of study must be carried out. The presence of Mn^{2+} in KNNLM05 and KNNLM1 compounds can be clearly observed in the absorption edge (Figure 7a) which is due to the excitation of Mn^{2+} from the ground state 6A_1 to the 4T_2 level. The absorption edge wavelength for KNNLM05 and KNNLM1 in the samples of 0.5% and 1% of Mn²⁺ are 360 nm and 340 nm, respectively. These wavelengths were used to excite the compounds in order to obtain their emission spectra, showed in Figure 7b, which prove the existence of Mn^{4+} due to the presence of the band at 580 nm ascribed to the ${}^2E \rightarrow {}^4A_1$ Mn^{4+} transition [13]. Therefore, the presence of Mn^{2+} from the weak signal in Figure 7 matches with the results obtained in EPR. These results prove a mix of oxidation states inherent in Mn co-doped compounds, which may induce a conduction behavior at sufficiently high concentration by generation of lattice defects.

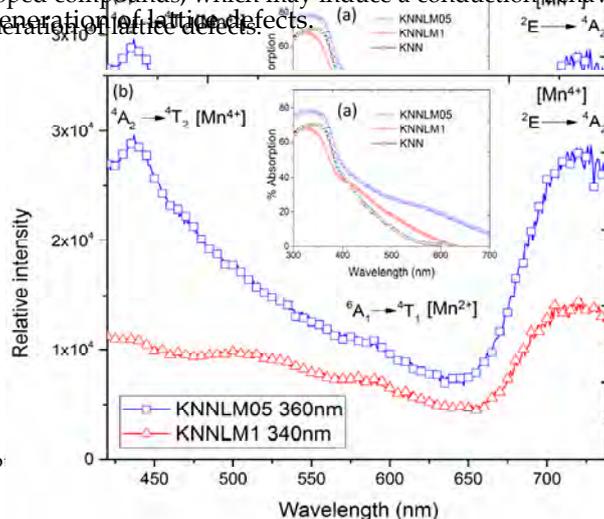


Figure 7. Absorption edge (a) and emission spectra; (b) for KNNLM05 and KNNLM1 compounds.

Figure 7. Absorption edge (a) and emission spectra; (b) for KNNLM05 and KNNLM1 compounds.

2.3. Electric Characterization

8 of 16

The ferroelectric loops acquired are presented in Figure 8. Most samples have saturated ferroelectric loops, except for the compounds KNNLM1 and KNNEF05. In the case of KNNLM1, the loop has a rounded shape, attributed to sample conductance. The conductance at room temperature result from manganese mixed valence state, borne out by EPR studies. However, KNNEF05 shows a subcoercive loop, thus, co-doping has caused an increase of the coercive field for this composition, most probably by introducing defect dipoles that stabilize the ferroelectric domains.

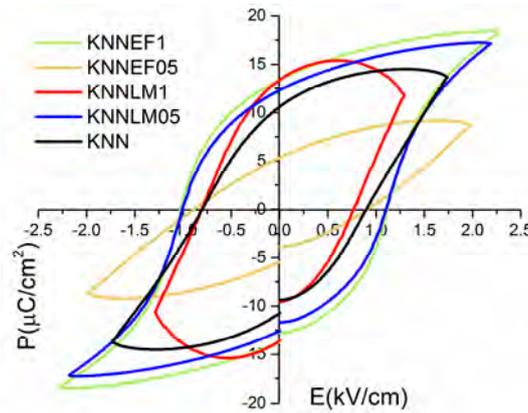


Figure 8. Ferroelectric loops of KNN and its solid solutions.

Table 3 shows the values of the remnant polarization (2Pr) and coercive field (2Ec) for all compounds. Regarding to coercive field, the solid solutions show lower values than undoped KNN, which is the value of remnant polarization increases and almost double the value observed for KNN. This behavior is similar to previous studies doped solely with transition metals [10–12], making these solid solutions soft ferroelectrics with a greater number of polarizable domains.

Table 3. Remnant polarization (2Pr) and the coercive field (2Ec) for sintered ceramics.

Composition	2Pr (μC/cm ²)	2Ec (kV/cm)
KNN	6.2	0.9
KNNLM05	12.45	1.05
KNNEF1	13.54	1.07

The exhibited temperature dependence of the dielectric permittivity, measured at 10 kHz for sintered samples, given in Figure 9. The dielectric permittivity graphs show two phase transitions: T_{O-T} at 180–220 °C and T_{T-C} (T_{Curie}) at 390–430 °C, depending on the compound used. For example, KNN presents the transitions at 220 °C and 430 °C, respectively, while KNNLM05 presents them at 195 °C and close to 420 °C. On the other hand, KNNEF1 shows the transitions at 180 °C and 390 °C, respectively.

Figure 10 shows the dependence of dielectric losses (tan δ) on the temperature measured at 10 kHz. The exhibited temperature dependence of the dielectric permittivity, measured at 10 kHz for sintered samples, given in Figure 9. The dielectric permittivity graphs show two phase transitions: T_{O-T} at 180–220 °C and T_{T-C} (T_{Curie}) at 390–430 °C, depending on the compound used. For example, KNN presents the transitions at 220 °C and 430 °C, respectively, while KNNLM05 presents them at 195 °C and close to 420 °C. On the other hand, KNNEF1 shows the transitions at 180 °C and 390 °C, respectively.

The piezoelectric, elastic and dielectric parameters, obtained from the radial resonance of thickness poled thin disks analyzed using an iterative automatic method to obtain material coefficients with all losses [41], are shown in Table 4. The d₃₃ value was also measured and d_h was calculated. It is noticeable that k_p values were improved for KNNLM05 composition, but if the dopant amount increases, the piezoelectric properties decrease. However, the KNNEF1 compound shows improved piezoelectric properties, but at higher dopant concentrations, values not shown here, the ferroelectric properties are lost.

The piezoelectric, elastic and dielectric parameters, obtained from the radial resonance of thickness poled thin disks analyzed using an iterative automatic method to obtain material coefficients with all losses [41], are shown in Table 4. The d₃₃ value was also measured and d_h was calculated. It is noticeable that k_p values were improved for KNNLM05 composition, but if the dopant amount increases, the piezoelectric properties decrease. However, the KNNEF1 compound shows improved piezoelectric properties, but at higher dopant concentrations, values not shown here, the ferroelectric properties are lost.

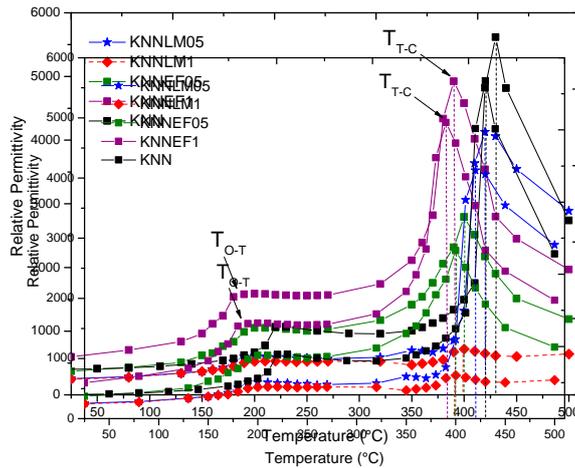


Figure 9. Dielectric permittivity vs. temperature, measured at 10 kHz, of KNN and its solid solutions. Figure 9. Dielectric permittivity vs. temperature, measured at 10 kHz, of KNN and its solid solutions.

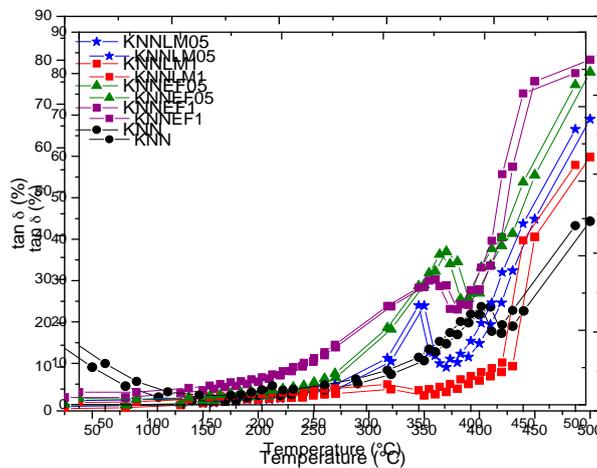


Figure 10. Dielectric loss tangent vs. temperature of KNN and its solid solutions, measured at 10 kHz. Figure 10. Dielectric loss tangent vs. temperature of KNN and its solid solutions, measured at 10 kHz.

Table 4. Piezoelectric, elastic and dielectric coefficients including all losses and other relevant parameters at the radial resonance of a thin disk, thickness poled, and measured at the d₃₃-meter of KNN and its solid solutions.

Sample	KNN	KNNLM05	KNNLM1	KNNEF05	KNNEF1
Sample	KNN	KNNLM05	KNNLM1	KNNEF05	KNNEF1
N_p (Hz·mm)	0.99357	0.9978	0.9992	0.9982	0.9809
N_p (g/cm ³)	3337 ± 34	2907 ± 4.4	2683 ± 4.27	2287 ± 4.375	3133 ± 4.415
k_p (%)	3.20 ± 0.9973	2.67 ± 0.9978	1.60 ± 0.9992	1.23 ± 0.9982	18.31 ± 0.9809
N_p (Hz·mm)	0.310 ± 0.0003 i	0.475 ± 0.0007 i	12.0 ± 0.2353	0.295 ± 0.002874	0.312 ± 0.0003378
P_{eff} (10 ⁻¹² C/N·m ⁻²)	0.311 ± 0.0004	0.474 ± 0.0017	7.03 ± 0.0168	0.295 ± 0.00219	1.312 ± 0.00019
c_{11P} (10 ⁻¹² N·m ⁻²)	11.43 ± 0.0090	8.12 ± 0.0037	14.63 ± 0.0040	12.85 ± 0.0042	9.41 ± 0.0187
P_{eff} (10 ⁻¹² C/N·m ⁻²)	9.69 ± 0.0003 i	15.93 ± 0.0001 i	14.23 ± 0.07 i	-12.85 ± 0.0001 i	9.41 ± 0.0001 i
c_{11P} (10 ⁻¹² N·m ⁻²)	-3.02 ± 0.0104 i	-7.28 ± 0.0102 i	-19.20 ± 0.036 i	-30.09 ± 0.014 i	-40.13 ± 0.016 i
s_{11} (10 ⁻¹² m/N)	-28.99 ± 0.03 i	-25.55 ± 0.19 i	-19.20 ± 0.36 i	-30.02 ± 0.05 i	-40.19 ± 0.13 i
s_{12} (10 ⁻¹² m/N)	24.80 ± 0.01 i	25.77 ± 0.02 i	20.31 ± 0.14 i	39.52 ± 0.02 i	55.2 ± 0.04 i
d_{31} (10 ⁻¹² C/N)	12.41 ± 0.04 i	8.30 ± 0.03 i	7.13 ± 0.04 i	8.86 ± 0.04 i	12.64 ± 0.15 i
s_{66}^D (10 ⁻¹² m ² /N)	25.43 ± 0.0086	45.75 ± 0.0138	14.02 ± 0.00914	12.33 ± 0.00523	9.09 ± 0.005215
c_{11P}^D (10 ⁻¹² N·m ⁻²)	12.41 ± 0.0015	8.90 ± 0.0012	7.13 ± 0.0030	8.86 ± 0.0021	12.64 ± 0.0037
s_{11}^D (10 ⁻¹² m/N)	9.32 ± 0.008109 i	13.05 ± 0.00613 i	-10.07 ± 0.014 i	13.59 ± 0.00520 i	-8.29 ± 0.0033 i
s_{12}^D (10 ⁻¹² m/N)	-3.40 ± 0.01 i	-7.60 ± 0.02 i	7.13 ± 0.04 i	-4.04 ± 0.02 i	-3.24 ± 0.015 i
c_{11P}^D (10 ⁻¹² N·m ⁻²)	-13.37 ± 0.08 i	-11.21 ± 0.06 i	-10.67 ± 0.14 i	-8.65 ± 0.05 i	-8.30 ± 0.01 i
s_{11} (10 ⁻¹² m/N)	98	120	94	105	116
s_{12} (10 ⁻¹² m/N)	3.40 ± 0.01 i	7.60 ± 0.02 i	7.13 ± 0.04 i	4.04 ± 0.02 i	3.27 ± 0.05 i
s_{31} (10 ⁻¹² m/V)	13.37 ± 0.08 i	11.21 ± 0.06 i	10.67 ± 0.14 i	8.60 ± 0.05 i	8.21 ± 0.01 i
d_{33} (10 ⁻¹² C/N)	98	120	94	105	116
d_h (10 ⁻¹² C/N)	40	69	56	45	36

Figure 11 shows an example of the planar resonance spectra used for the calculation of the coefficients in Table 4. Instead of the usual plot of impedance modulus and phase the plot was made using the resistance ($R = \text{real part of the impedance}$) and conductance ($G = \text{real part of the admittance}$) peaks, since these are used in the calculation. It is noticed that the high agreement is observed by the regression function ($R^2 = 0.99$) (see Table 4) of the reproduced spectra (dotted lines) to the measured one (symbols), which indicates the precision of the obtained materials parameters and the losses.

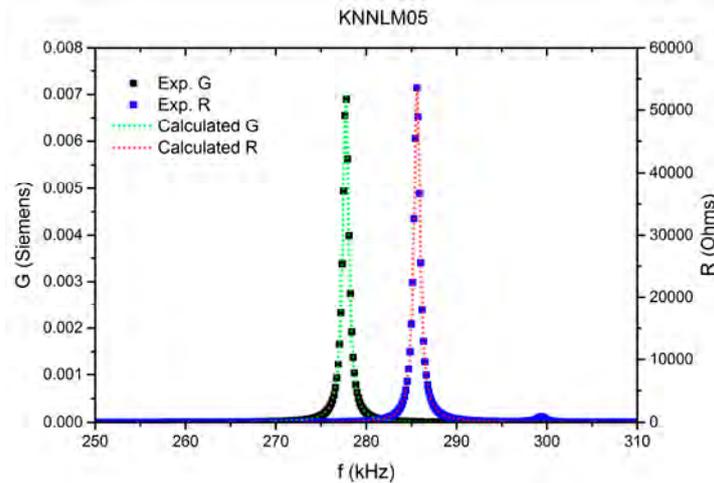


Figure 11. Planar resonance spectra for KNNLM05.

The best overall performances were obtained for KNNLM05 and KNNFE1 compounds. The slight decrease in some of the piezoelectric parameters (k_p) for the compounds doped with manganese compared with the undoped KNN can be explained by the mixed valence states found by EPR studies. These mixed oxidation states produce a.c. conduction due to defects in the crystalline lattice of the composition with higher co-doping that result in duplicated dielectric $\tan \delta$ in KNNLM1 with respect to undoped KNN. These effects are compensated with the better elastic properties of the co-doped ceramics, resulting from a fine grain dense microstructure, revealed by the higher modulus of the compliances ($s_{ij}^{E,D}$) and lower the stiffness ($c_{11}^{E,D}$), while keeping similarly low mechanical losses, and ultimately in an improvement for some other parameters (d_{33} and d_{11}).

However, in the compound co-doped with Eu–Fe the piezoelectric parameters decrease first in KNNFE05 and increase again in agreement with the doping effect of Fe^{3+} ions previously observed in the literature [14] and similar effects than in KNNLM concerning the elastic properties.

The highest values in the co-doped ceramics for d_{33} (120 pC/N) and d_{11} (69 pC/N) were obtained for KNNLM05 and for k_p (31.1%) in KNNFE1 compounds, respectively. As it is well known, d_{11} is typically the most important parameter for underwater sound transducers, commonly manufactured using lead titanate ceramic material. Since KNNLM05 and KNNLM1 show the best d_{11} values, it proves to be suitable for sonar applications [42–44].

3. Materials and Methods

For the synthesis of KNN and the solid solutions $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}La_xNb_{1-x}Mn_{4.5x/5}O_3$ and $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Eu_xNb_{1-x}Fe_xO_3$ (with $x = 0.05$ and 0.1), the following raw materials were used: Nb_2O_5 (99.9% Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), K_2CO_3 (99.8% Mallinckrodt, Phillipsburg, KY, USA), Na_2CO_3 (99.8% J.F. Baker, Xalostoc, Mexico), $La(OH)_3$ (99.9% Sigma-Aldrich), Fe_2O_3 (99.77% Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA), Eu_2O_3 (99.9% Sigma-Aldrich) and MnO_2 (98% Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA).

First, the carbonates and oxides were dried at 200 °C during 4 h before weighting. Then, stoichiometric amounts of the precursors were mixed in an agate mortar using acetone as dispersant. The mixture was calcined at 800 °C for 1 h, milled again in the agate mortar and heated at 950–1000 °C during 2 h. The powder was milled in a planetary ball mill using zirconia balls at 200 RPM for 10

The mixture was calcined at 800 °C for 1 h, milled again in the agate mortar and heated at 950–1000 °C during 2 h. The powder was milled in a planetary ball mill using zirconia balls at 200 RPM for 10 h with ethanol as dispersant. Meanwhile, solid solutions with the highest dopant amount (solubility limit) were synthesized at 1000 °C for 8 h.

The powders were pressed into pellets of 13 mm diameter and 2 mm thickness at 45 MPa. The samples were conventionally sintered at temperatures between 1105 °C and 1150 °C for 2 h. Bulk densities of sintered ceramics was measured by Archimedes method.

All samples were characterized by X-ray diffraction with Cu-K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm, Bruker D8 Advance with a 0.0083 step size and 2 s integration time, Karlsruhe, Germany) and Rietveld refinements were carried out to determine the composition influence in the structure using TOPAS software (Bruker, Brisbane, Australia) [45]. The microstructures of sintered pellets were examined with a Scanning Electron Microscope (SEM, JEOL 7600F, Tokyo, Japan). Electron Paramagnetic Resonance (EPR) was carried out in an Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer (JEOL JES-TE300, Tokyo, Japan), using a cylindrical cavity with the TE₀₁₁ mode, operated at 100 kHz in X modulated band. The measurements were performed at room temperature in quartz tubes to determine the valence of paramagnetic centers in the obtained compounds.

The excitation and emission spectra of the sintered pellets were carried out in a spectrometer (Edinburgh F900, Edinburg Instrument, Livingston, UK), whereas the absorption edge was acquired only for the compounds co-doped with La-Mn, using a spectrophotometer (Cary 5000, Agilent Technologies, San Jose, CA, USA).

For the luminescence decay curves of red emission. The average lifetime is defined as

$$\tau_m = \int_0^{\infty} tI(t) / \int_0^{\infty} I(t) \quad (1)$$

where $I(t)$ is the intensity as a function of the time. This can be also written as

$$\tau_m = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)}{\int_0^{\infty} I(t)} = \frac{\sum_i B_i \tau_i^2}{\sum_i B_i \tau_i}$$

We here determined the lifetime by fitting the experimental curves to the first two terms in the expression shown above.

In order to determine changes in dielectric and piezoelectric properties, sintered pellets were polished down to 1 mm of thickness, silver paste was applied and then annealed at 100 °C for 3 h. Dielectric and piezoelectric properties were measured using a Precision Impedance Analyzer (Agilent 4295A, San Jose, CA, USA).

The hysteresis loops (P-E) were acquired on a ferroelectric tester (Radiant RT66B work station, Radiant Technologies Inc., Alpharetta, CA, USA, at 100 Hz using an external 4 kV power supply source). For piezoelectric characterization, the samples were poled under 1–1.5 kV·mm⁻¹ dc electric field at 175 °C for 30 min in a silicon oil bath. All measurements were performed after 24 h of poling process. The piezoelectric parameter d_{33} was measured with a d_{33} piezometer system (PM300-PIEZOTEST). The d_{31} parameter, as well as the electrochemical coupling factors k_p and k_{31} , and g_{31} parameter, together with elastic constants and permittivity at the resonance frequency, were calculated using the resonance method by an automatic iterative analysis method of the complex impedance at the radial mode of thin disks, thickness poled [41].

4. Conclusions

(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-(4x/5)}La_(4x/5)Nb_{1-x}Mn_{4.5x/5}O₃ and (K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Eu_xNb_{1-x}Fe_xO₃ solid solutions (with $x = 0.005$ and 0.01) were successfully synthesized by solid-state method and sintered to obtain dense ceramics. Pure perovskite phase was achieved for all compositions as observed by X-ray diffraction. The Rietveld refinements show shifts in lattice parameters and result in a change of crystal symmetry, from orthorhombic to tetragonal, as the amount of co-doping increases.

EPR and optical measurements confirm the oxidation state of the Mn ions: the wide band centered at 720 nm, ascribed to the ${}^2E-{}^4A_2$ transition of Mn^{4+} of the emission spectra, and the presence of the band at 580 nm ascribed to the ${}^4T_1-{}^6A_1$ transition, due to the Mn^{2+} from excitation at the absorption edge. The mixed oxidation states of manganese explain the conductive behavior at high dopant concentrations, resulting in leaky hysteresis loops and reduction of the piezoelectric coefficients.

EPR results and the ${}^4T_1-{}^6A_1$ transition at 705 nm ascribed to Fe^{3+} of the emission spectra; confirm the oxidation state of the Fe^{3+} ions. The change in the relative intensity of the transitions $I({}^7F_2)/I({}^7F_1)$ of samples of the solid solution with Eu–Fe is an evidence of a higher distortion in the crystal structure due to the dopant content, which is directly related with the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the Eu–Fe solid solution.

Generation of optical properties, while piezoelectric properties are kept similar to pure KNN), and higher for hydrostatic applications in KNNLM, were exhibited by the La–Mn co-doped samples especially at 0.5% mol (KNNLM05). Meanwhile for Eu–Fe co-doped samples, the best electromechanical properties were obtained at 1 mol % (KNNEF1).

Acknowledgments: Jesús-Alejandro Peña-Jiménez is grateful to CONACyT-México for his PhD scholarship. María-Elena Villafuerte-Castrejón thanks the support for the sabbatical year on the ICMM-CSIC (Madrid, Spain) of PASPA-DGAPA, UNAM and CONACyT-México and also kindly acknowledges the financial support under project IN116610-3, PAPIIT-UNAM. Also, Federico González gives special thanks to CONACyT for providing financial support through Project 154962. We want to thank to Virginia Gomez Vidal for EPR measurements acquisition, as well as to Omar Novelo for SEM images acquisition and Adriana Tejada Cruz for her technical assistance.

Author Contributions: Jesús-Alejandro Peña-Jiménez and María-Elena Villafuerte-Castrejón designed the work, discussed the results and wrote the manuscript; Jesús-Alejandro Peña-Jiménez made the studied materials, performed the measurements and analysed all experimental results; José-Manuel Hernández-Alcántara, Enrique Camarillo, Héctor Murrieta-Sánchez conceived and designed the optical experiments; Federico González, Rigoberto López-Juárez and Lorena Pardo analysed and discussed the optical and electrical measurements.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Jaffe, B.; Cook, W.R.; Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*; Academic Press: London, UK; New York, NY, USA, 1971; pp. 7–48 and pp. 185–210.
- Wang, K.; Li, J.-F. Analysis of crystallographic evolution in (Na,K)NbO₃-based lead-free piezoceramics by X-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 262902. [[CrossRef](#)]
- Ringgard, E.; Wurlitzer, T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 1701–1706. [[CrossRef](#)]
- Villafuerte-Castrejón, M.E.; Morán, E.; Reyes-Montero, A.; Vivar-Ocampo, R.; Peña-Jiménez, J.-A.; Rea-López, S.-O.; Pardo, L. Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. *Materials* **2016**, *9*, 21. [[CrossRef](#)]
- Saito, Y.; Takko, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Tkatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T.; Nakamura, M. Lead-free piezoceramics. *Nature* **2004**, *42*, 84–87. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Ahtee, M.; Glazer, A.M. Lattice parameters and tilted octahedral in sodium-potassium niobate solid solutions. *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 434–446. [[CrossRef](#)]
- Katz, L.; Megaw, H.D. The structure of potassium niobate at room temperature: The solution of a pseudosymmetric structure by Fourier methods. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 639–648. [[CrossRef](#)]
- Hewat, A.W. Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: Neutron powder profile refinement of the structures. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1973**, *6*, 2559–2572. [[CrossRef](#)]
- López-Juárez, R.; González, F.; Villafuerte-Castrejón, M.E. Lead-free ferroelectric ceramics with perovskite structure. In *Ferroelectrics—Materials Aspects*; Lallart, M., Ed.; In Tech: Rijeka, Croatia, 2011; pp. 305–330.
- Lee, S.Y.; Ahn, C.W.; Ullah, A.; Seog, H.J.; Kim, J.S.; Bae, S.H.; Kim, I.W. Effect of Mn substitution on ferroelectric and leakage current characteristics of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})(Mn_xNb_{1-x})O₃ thin films. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, S266–S269. [[CrossRef](#)]

11. Kim, B.H.; Yang, S.A.; Kang, S.W.; Choi, G.P.; Cho, S.Y.; Han, J.K.; Lee, G.J.; Lee, M.K.; Kim, I.W.; Bu, S.D. Change of electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Mn_{0.005}Nb_{0.995})O_3$ thin films induced by gamma-ray irradiation. *Curr. Appl. Phys.* **2016**, *16*, S39–S44. [[CrossRef](#)]
12. Lin, D.; Li, Z.; Zhang, S.; Xu, Z.; Yao, X. Influence of MnO_2 doping on the dielectric and piezoelectric properties and the domain structure in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ single crystals. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 941–944. [[CrossRef](#)]
13. Dan, H.K.; Zhou, D.; Wang, R.; Jiao, Q.; Yang, Z.; Song, Z.; Yu, X.; Qui, J. Effect of Mn^{2+} ions on the enhancement upconversion emission and energy transfer of $Mn^{2+}/Tb^{3+}/Yb^{3+}$ tri-doped transparent glass-ceramics. *Mater. Lett.* **2015**, *150*, 76–80. [[CrossRef](#)]
14. Yang, W.; Zhou, Z.; Yang, B.; Zhang, R.; Wang, Z.; Chen, H.; Jiang, Y. Structure and piezoelectric properties of Fe-doped potassium sodium niobate tantalate lead-free ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 2489–2493. [[CrossRef](#)]
15. Abdulrahem, Y.M.; Gentile, A.L.; Stafsudd, O.M. The Effect of iron as a dopant on the dielectric properties of ferroelectric potassium tantalate niobate $(KTa_xNb_{1-x}O_3)$. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 104111. [[CrossRef](#)]
16. Fang, T.-H.; Hsiao, Y.-J.; Chang, Y.-S.; Chang, Y.-H. Photoluminescent characterization of $KNbO_3:Eu^{3+}$. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *100*, 418–422. [[CrossRef](#)]
17. Wu, X.; Lau, C.M.; Kwok, K.W. Effect of phase transition on photo luminescence of Er-doped KNN ceramics. *J. Luminescence* **2014**, *155*, 343–350. [[CrossRef](#)]
18. Wang, J.; Song, H.; Kong, X.; Peng, H.; Sun, B.; Chen, B.; Zhang, J.; Xu, W.; Xia, H. Fluorescence properties of trivalent europium doped in various niobate codoped glasses. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 1482–1486. [[CrossRef](#)]
19. Sun, H.; Peng, D.; Wang, X.; Tang, M.; Zhang, Q.; Yao, X. Green and red emission for $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3:Pr$ ceramics. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 046102. [[CrossRef](#)]
20. Zhao, Y.; Ge, Y.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Zhou, H.; Li, J.; Jin, H.B. Comprehensive investigation of Er_2O_3 doped $(Li,K,Na)NbO_3$ ceramics rendering potential application in novel multifunctional devices. *J. Alloys Compd.* **2016**, *683*, 171–177. [[CrossRef](#)]
21. Wei, Y.; Wu, Z.; Jia, Y.; Wu, J.; Shen, Y.; Luo, H. Dual-enhancement of ferro-/piezoelectric and photoluminescent performance in Pr^{3+} doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 042902. [[CrossRef](#)]
22. Tian, X.; Wu, Z.; Jia, Y.; Chen, J.; Zheng, R.K.; Zhang, Y.; Luo, H. Remanent-polarization-induced enhancement of photoluminescence in Pr^{3+} -doped lead-free ferroelectric $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramic. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 042907. [[CrossRef](#)]
23. Jiang, X.P.; Chen, Y.; Lam, K.H.; Choy, S.H.; Wang, J. Effect of MnO doping on properties of $0.97K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-0.03(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ piezoelectric ceramic. *J. Alloys Compd.* **2010**, *506*, 323–326. [[CrossRef](#)]
24. Malic, B.; Bernard, J.; Holc, J.; Jenko, D.; Kosec, M. Alkaline-earth doping in $(K,Na)NbO_3$ based piezoceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2707–2711. [[CrossRef](#)]
25. Ishizawa, N.; Wang, J.; Sakakura, T.; Inagaki, Y.; Kakimoto, K. Structural evolution of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ at high temperatures. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2731–2738. [[CrossRef](#)]
26. Yan, M.F. Microstructural control in the processing of electronic ceramics. *Mater. Sci. Eng.* **1981**, *48*, 53–72. [[CrossRef](#)]
27. George, D. Watkins, Electron spin resonance of Mn^{2+} in alkali chlorides: Association with vacancies and impurities. *Phys. Rev.* **1958**, *113*, 79–89.
28. Singh, V.; Sivariamaiah, G.; Rao, J.L.; Kim, S.H. Optical and EPR properties of $BaAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$, Mn^{2+} phosphor prepared by facile solution combustion approach. *J. Luminescence* **2015**, *157*, 74–81. [[CrossRef](#)]
29. Wang, X.F.; Xu, J.-J.; Chen, H.-Y. A new electrochemiluminescence emission of Mn^{2+} -doped ZnS nanocrystals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17581–17585. [[CrossRef](#)]
30. Kripal, R.; Govind, H.; Bajpai, M.; Maurya, M. EPR and optical study of Mn^{2+} doped ammonium tartrate single crystals. *Spectrochim. Acta Part A* **2008**, *71*, 1302–1306. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Kripal, R.; Maurya, M. Characterization of Mn^{2+} doped tetramethylammoniumtetrachlorozincate single crystal using EPR and Optical absorption. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 257–262. [[CrossRef](#)]
32. Celayn, Ü.; Tapramaz, R. The EPR study of Mn^{2+} ion doped DADT single crystal produced under high pressure and temperature. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, *152*, 680–684. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

33. Cheng, Y.; Wang, M.; Wang, J.; Wu, M.; Wang, C. A high color purity red emitting phosphor $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$ for LEDs. *J. Solid State Light.* **2014**, *1*. [[CrossRef](#)]
34. Stoyanova, R.; Zhecheva, E.; Vassilev, S. Mn^{4+} environment in layered $\text{Li}(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ oxides monitored by EPR spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 378–388. [[CrossRef](#)]
35. Stoyanova, R.; Gorova, M.; Zhecheva, E. EPR of Mn^{4+} in spinels $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ with $0 < x < 0.1$. *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 609–614.
36. Misra, S.K.; Andronenco, S.I.; Thurber, A.; Punnose, A.; Nalepa, A. An X- and Q-band Fe^{3+} EPR study of nanoparticles of magnetic semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$. *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *363*, 82–87. [[CrossRef](#)]
37. Vercamer, V.; Lelong, G.; Hijjiya, H.; Kondo, Y.; Galois, L.; Calas, G. Diluted Fe^{3+} in silicate glasses: Structural effects of Fe-redox state and matrix composition. An optical absorption and X-band/Q-band EPR study. *J. Non-Crystalline Solids* **2015**, *428*, 138–145. [[CrossRef](#)]
38. Devaraja, P.B.; Avadhani, D.N.; Nagabhushana, H.; Prashantha, S.C.; Sharma, S.C.; Nagabhushana, B.M.; Nagaswarupa, H.P.; Daruka Prasad, B. Luminescence properties of $\text{MgO}:\text{Fe}^{3+}$ nanopowders for WLEDs under NUV excitation prepared via propellant combustion route. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* **2015**, *8*, 362–373. [[CrossRef](#)]
39. Zhydachevskii, Y.; Suchocki, A.; Pajaczkowska, A.; Kloss, A.; Szysiak, A.; Reszka, A. Spectroscopic properties of Mn^{4+} ions in SrLaAlO_4 . *Opt. Mater.* **2015**, *35*, 1664–1668. [[CrossRef](#)]
40. Chen, R. Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids. *J. Luminescence* **2003**, *102–103*, 510–518. [[CrossRef](#)]
41. Alemany, C.; Gonzalez, A.M.; Pardo, L.; Jimenez, B.; Carmona, F.; Mendiola, J. Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1995**, *28*, 945–956. [[CrossRef](#)]
42. Haertling, G.H. Ferroelectric ceramics: History and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 797–818. [[CrossRef](#)]
43. Panda, P.K. Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 5049–5062. [[CrossRef](#)]
44. Rosen, C.Z.; Hiremath, B.V.; Newnham, R. *Piezoelectricity*; American Institute of Physics: New York, NY, USA, 1992; p. 205.
45. Bruker AXS, (2005) TOPAS V4.1: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data—User’s Manual, Bruker AXS, Brisbane, Australia, TOPAS. Available online: <http://www.topas-academic.net> (accessed on 14 July 2016).



© 2016 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).