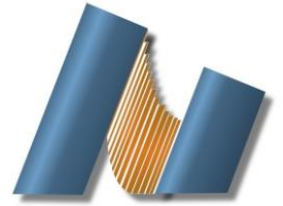




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
MICROELECTRÓNICA Y NANOFABRICACIÓN

**EFFECTO DEL EXCESO DE K EN LAS PROPIEDADES DIELECTRICO-
FERROELÉCTRICAS DE CERÁMICAS DE $(K,Na)NbO_3$ SINTETIZADO POR
REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
MIRENY UGALDE REYGADAS

DIRECTOR DE TESIS
DRA.MA.DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA DICIEMBRE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatorias

A mis padres, Ma. Eugenia Reygadas y Armando Ugalde, las personas que mejor me conocen, que me han brindado su apoyo de manera incondicional para lograr metas que creía inalcanzables, por enseñarme a pelear por lo que quiero y jamás desmeritar mi trabajo. Gracias por su paciencia, sus consejos y, sobre todo, por su cariño.

A mis hermanos Luis, Víctor y Wendy, quienes me han brindado las ideas más creativas y curiosas para desarrollar materiales. Gracias por su cariño, apoyo y comprensión.

A mis amigos Viridiana, Lee, Amanda, Nydia, Carolina y Teresa, por brindarme de manera desinteresada su amistad y animarme cuando más lo necesitaba. Gracias por todo.

A Roberto, por apoyarme de manera constante en el desarrollo de este trabajo, por animarme a terminarlo y por el cariño que me brindas todos los días.

A mi profesor Adrián Romero, por enseñarme que la disciplina y esfuerzo marcan el camino de una persona exitosa.

A mi profesora Olivia, por darme el pequeño empujón que me impulsó a dedicarme a la ciencia.

A todos ustedes, mi cariño, admiración y respeto.

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, por la paciencia, consejos y observaciones así como el apoyo que me brindó para desarrollar de la mejor manera este trabajo.

Especialmente, quiero agradecer al Dr. Gabriel George Rojas y al M.C Duilio Valdespino Padilla, por asesorarme, guiarme, ayudarme, aconsejarme, regañarme y felicitarme a lo largo del desarrollo de este trabajo. Por tener una paciencia infinita y brindarme su apoyo a pesar de que eso significara menos horas de sueño y por animarme en las situaciones más estresantes. Gracias también por apoyarme en la caracterización de mis muestras por XRD y SEM.

Así mismo, agradezco a Emmanuel Villa, Jonathan Saviñon y Alam Tonaltzin mis compañeros de laboratorio y amigos, por permitir que el trabajo en el laboratorio se volviera más fácil, ameno y amigable.

Agradezco a los técnicos M.C Eloísa Aparicio por la caracterización por difracción de rayos-x, y a Jaime Mendoza López por la asesoría y apoyo en la preparación de las muestras para su caracterización. También quiero agradecer al Ing. Pedro Casillas, quien gracias al diseño, automatizaciones y mantenimiento de equipo, hizo que pudieran llevarse a cabo pasos importantes en la elaboración y caracterización dieléctrico-ferroeléctrica de las muestras de esta tesis.

Todo esto no sería posible sin el financiamiento que brindó el Proyecto PAPIIT-UNAM Num. IN109016.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi *alma mater* e incluirme en sus filas, formándome como persona y científica, actuando siempre en pro del bienestar común.

Muchas gracias a todos

Contenido

AGRADECIMIENTOS	II
CONTENIDO.....	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABLAS.....	VI
OBJETIVOS	VI
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.	1
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.	4
2.1 COMPORTAMIENTO DIELECTRICO	4
2.1.1 DIPOLO ELÉCTRICO Y POLARIZACIÓN	4
2.1.2 MATERIALES DIELECTRICOS	5
2.2 ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA	9
2.2.1 MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS.	10
2.2.2 MATERIALES FERROELÉCTRICOS.	11
2.4 LA SOLUCIÓN SÓLIDA KNBO₃-NANBO₃.	15
2.5 SÍNTESIS DE (K, NA)NBO₃.....	17
2.5.1 SÍNTESIS DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO.....	18
2.5.1.1 MOLIENDA	18
2.5.1.2 CALCINACIÓN.	19
2.6 CONFORMADO DE CERÁMICAS	21
2.7 SINTERIZACIÓN	22
2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
2.8.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	24
2.8.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	27
2.8.3 MEDICIÓN DE HISTÉRESIS FERROELÉCTRICA.	29
2.8.4 MEDICIÓN DE PERMITIVIDAD DIELECTRICA Y PÉRDIDAS DIELECTRICAS.	31
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA.	32
3.1 SÍNTESIS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO (SSR) DE POLVOS CERÁMICOS DE (K,NA)NBO₃.....	32
3.2 SINTERIZACIÓN DE CERÁMICAS DE (K,NA)NBO₃.....	34
3.3 PREPARACIÓN DE PASTILLAS CERÁMICAS PARA MEDICIONES ELÉCTRICAS.....	35

3.4 MEDICIÓN DE PERMITIVIDAD RELATIVA Y PÉRDIDAS DIELECTRICAS	35
3.5 MEDICIÓN DE HISTÉRESIS FERROELÉCTRICA.....	36
<u>CAPÍTULO 4 RESULTADOS</u>	<u>37</u>
4.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICO Y COMPOSICIONAL	38
4.1.1 POLVOS DE KNN	38
4.1.2 CERÁMICOS SINTERIZADOS A 1100 °C.	41
4.1.3 CERÁMICOS SINTERIZADOS A 1120 °C	46
4.1.4 CERÁMICOS SINTERIZADOS A 1140 °C.	51
4.2 ANÁLISIS DIELECTRICO-FERROELÉCTRICO	57
4.2.1 CERÁMICOS SINTERIZADOS A 1100°C.	57
4.2.2 CERÁMICOS SINTERIZADOS A 1120 °C.	60
4.2.3 CERÁMICOS SINTERIZADOS A 1140°C	63
<u>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.....</u>	<u>66</u>
<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	<u>67</u>

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1 Diagrama de fase del PZT (adaptado de ^[7])</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2.1 a) Fuerzas ejercidas por el campo eléctrico sobre un dipolo eléctrico y b) alineación final del dipolo (adaptado de ^[15]).....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2.2 Principales contribuciones a la polarización (adaptado de ^[4])</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.3 Capacitores de placas paralelas a) en el vacío y b) con un material dieléctrico.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.4 Comportamiento de la parte real ϵ' e imaginaria ϵ'' de la permitividad relativa en función a la frecuencia (adaptado de ^[18].)</i>	<i>8</i>
<i>Figura 2.5 Estructura tipo perovskita (adaptado de ^[21])</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.6 Diagrama de relación entre las propiedades piezo, piro y ferroeléctricas (adaptado de ^[8]).....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.7 Diagrama de dominios ferroeléctricos mostrando las paredes de dominio cuando el material no se encuentra bajo acción de campo eléctrico (adaptado de ^[21])</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.8 Movimiento de paredes de dominio debido al crecimiento de dominios ferroeléctricos provocado por la aplicación de un campo externo (adaptado de ^[25]).....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.9 Lazo de histéresis ferroeléctrica (adaptado de ^[26]).....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2.10 Lazos P-E “cuadrado”(izquierda) y “redondeado” (derecha) (Adaptado de ^[1]).....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2.11 Diagrama de fase del (K,N)NbO3 (adaptado de ^[27]).....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2.12 Transiciones de fase del (K_{0.5} Na_{0.5}) NbO₃ (adaptado de ^[27])</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2.13 Diagrama de flujo de las etapas generalmente implementadas en el método SSR.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.14 Sección transversal de un molino de bolas (adaptado de ^[24]).....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.15 Esquema de la reacción de descomposición del Na₂CO₃ durante la calcinación (adaptado de ^[42])</i>	<i>19</i>

Figura 2.16 Reacciones en estado sólido de óxidos de distintos precursores (adaptado de ^[44]).	20
Figura 2.17 Perfil de temperatura.	21
Figura 2.18 Técnicas de prensado convencionales para cerámicas: a) Prensado uniaxial, b) Prensado isostático, c) prensado isostático en caliente y d) prensado en caliente (adaptado de ^[24]).	22
Figura 2.19 Modelo de a) empaquetamiento ideal y b) empaquetamiento menos denso de esferas con una zona de mayor densidad local de granos en 2D (adaptado de ^[24]).	23
Figura 2.20 Proceso de coalescencia entre dos granos (adaptado de ^[24]).	24
Figura 2.21 Diagrama de rayos x difractados por un cristal (adaptado de ^[47]).	25
Figura 2.22 Diagrama de un espectrómetro de difracción, siendo T la fuente de rayos X, C la muestra y D el detector que mide las intensidades de los rayos X difractados ^[48] .	26
Figura 2.23 Patrón de difracción de rayos X ^[49] .	26
Figura 2.24 Esquema de componentes principales de un microscopio electrónico de barrido (adaptado de ^[50]).	27
Figura 2.25 Generación de rayos X característicos (adaptado de ^[50]).	28
Figura 2.26 Circuito utilizado para medición de histéresis ferroeléctrica (antes circuito Sawyer y Tower) ^[51] .	29
Figura 2.27 Gráficos del comportamiento típico del campo (E), corriente (I) y polarización (P) de a) un resistor lineal, b) un capacitor lineal y c) un ferroeléctrico bajo la aplicación de un campo triangular (adaptado de ^[51]).	30
Figura 2.28 Método de placa paralelas para medición de permitividad (Adaptado de ^[52]).	31
Figura 3.1 Síntesis de polvos de KNN por reacción en estado sólido.	33
Figura 3.2 Perfil de temperatura para tratamiento térmico de los polvos cerámicos.	33
Figura 3.3 Procedimiento de conformado de los polvos sintetizados por SSR.	34
Figura 3.4 Instrumentación utilizada para la medición de permitividad y pérdidas dieléctricas vs temperatura.	36
Figura 3.5 Instrumentación utilizada para medición de ciclos de histéresis ferroeléctrica.	37
Figura 4.1 Clasificación de técnicas de caracterización realizadas.	38
Figura 4.2 a) Difractogramas de polvos calcinados a 900°C y b) y c) ampliaciones de los mismos.	39
Figura 4.3 Micrografías de SEM de los polvos cerámicos de KNN obtenidos por SSR con a) 0%, c) 3% y e) 5% de exceso de K; así mismo, se muestran las micrografía con mayor magnificación de las zonas encerradas en el recuadro siendo b) 0%, d) 3% y f) 5% de exceso.	40
Figura 4.4 a) Difractogramas de pastillas sinterizadas a 1100°C durante 2h y b) y c) ampliaciones de los mismos.	41
Figura 4.5 Micrografías de SEM de la superficie de las cerámicas de KNN sinterizadas a 1100°C con a) 0%, c)3% y e) 5% de exceso de K., Así mismo, se muestran micrografías de la sección transversal de las cerámicas con b) 0%, d) 3% y f) 5% de exceso de K.	43
Figura 4.6 Tamaños de grano de las muestras sinterizadas a 1100°C.	44
Figura 4.7 Densidades de las muestras sinterizadas a 1100°C, comparadas con la densidad teórica del KNN.	44
Figura 4.8 EDS de las cerámicas con a) 0%, b) 3% y c) 5% de exceso de K sinterizadas a 1100°C, los porcentajes atómicos obtenidos en los espectros se grafican en d).	45
Figura 4.9 a) Difractogramas de pastillas sinterizadas a 1120°C durante 2h y b) y c) ampliaciones de los mismos.	46
Figura 4.10 Micrografías de la superficie de las cerámicas de KNN sinterizadas a 1120°C con a) 0%, c) 3% y e) 5% de exceso de K. Así mismo, se muestran micrografías de la sección transversal de las cerámicas con b) 0%, d) 3% y f) 5% de exceso de K.	48
Figura 4.11 Histogramas de tamaño de grano de las muestras sinterizadas a 1120°C.	49
Figura 4.12 Densidades de las pastillas sinterizadas a 1120°C, comparadas con la densidad teórica del KNN.	49

Figura 4.13 Espectros de dispersión de energía de las cerámicas con a) 0%, b) 3% y c) 5% de exceso de K, los porcentajes atómicos obtenidos en los espectros se grafican en d).....	50
Figura 4.14 a) Difractogramas de pastillas sinterizadas a 1140°C durante 2h y b) y c) amplificación de los mismos.	51
Figura 4.15 Micrografías de la superficie de las cerámicas de KNN sinterizadas a 1140°C por SSR con a) 0%, c) 3% y e) 5% de exceso de K. Así mismo, se muestran micrografías de la sección transversal de las cerámicas con b) 0%, d) 3% y f) 5% de exceso d.	53
Figura 4.16 Distribución de tamaños de grano de las muestras sinterizadas a 1140°C.....	54
Figura 4.17 Densidades de las muestras sinterizadas a 1140°C, comparadas con la densidad teórica del KNN.	55
Figura 4.18 Espectros de rayos X de energía dispersiva de las cerámicas sinterizadas a 1140°C con a) 0%, b) 3% y c) 5% de exceso de K, los porcentajes atómicos obtenidos en los espectros se resumen en d).....	56
Figura 4.19 Comportamiento de ϵ_r y $\tan \delta$ en función de la temperatura de las muestras sinterizadas a 1100°C.	57
Figura 4.20 Lazos de histéresis de las muestras sinterizadas a 1100°C a) sin exceso de K, b) con 3% de exceso de K, c) con 5% de exceso de K y d) de todos los excesos a 400 V.	59
Figura 4.21 Comportamiento de ϵ_r y $\tan \delta$ en función de la temperatura de las muestras sinterizadas a 1120°C.	60
Figura 4.22 Lazos de histéresis ferroeléctrica de las muestras sinterizadas a 1120°C a) sin exceso, b) con 3% de exceso de K, c) con 5% de exceso de K y d) de todos los excesos a 800V.	62
Figura 4.23 Comportamiento de ϵ_r y $\tan \delta$ en función de la temperatura de las muestras sinterizadas a 1140°C.	63
Figura 4.24 Lazos de histéresis ferroeléctrica de las muestras sinterizadas a 1140°C a) sin exceso, con exceso de b) 3% de K, c) 5% de K y d) de todas las muestras a 800 V.	65

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Métodos comunes de síntesis de polvos para cerámicos (adaptado de ^[42]).....	17
Tabla 3.1 Condiciones de temperatura y exceso de K de las pastillas sinterizadas.....	35
Tabla 4.1 Valores de T_C, T_{0-T}, ϵ_r y $\tan \delta$ de las cerámicas sinterizadas a 1100°C.	58
Tabla 4.2 Valores obtenidos de ciclos ferroeléctricos de las muestras sinterizadas a 1100°C.....	59
Tabla 4.3 Valores de T_C, T_{0-T}, ϵ_r y $\tan \delta$ de las cerámicas sinterizadas a 1120°C.	61
Tabla 4.4 Valores obtenidos de ciclos ferroeléctricos de las muestras sinterizadas a 1120°C.....	62
Tabla 4.5 Valores de T_C, T_{0-T}, ϵ_r y $\tan \delta$ de las cerámicas sinterizadas a 1140°C.	64
Tabla 4.6 Valores obtenidos de lazos ferroeléctricos de las muestras sinterizadas a 1140°C.	65

Objetivos

Como objetivos generales de este trabajo se encuentran:

1. Sintetizar KNN utilizando la técnica de reacción en estado sólido.
2. Compensar las pérdidas de K en el material con los excesos implementados.

Capítulo 1 Introducción y Antecedentes.

El desarrollo de transductores, sensores y transformadores en la industria electrónica; sonares para uso militar y civil; generadores en el sector energético; equipos de ultrasonido en el área médica; y memorias computacionales no-volátiles; son algunas de las aplicaciones más importantes de los cerámicos piezo-ferroeléctricos.

Los materiales piezoeléctricos tienen la propiedad de variar su carga eléctrica superficial ante la aplicación de un esfuerzo. Este comportamiento es llamado *efecto piezoeléctrico directo*. También ocurre en estos materiales el *efecto piezoeléctrico inverso*, que tiene lugar cuando se aplica un campo eléctrico y como consecuencia de ello, ocurre una deformación del material [1]. El *efecto piezoeléctrico directo* fue descubierto en 1880 por Jacques y Pierre Curie en un cristal de cuarzo. Décadas después, en 1910 Voigt demuestra que esta propiedad se presenta en materiales que son *no centrosimétricos*, es decir, sistemas cristalinos que carecen de centro de simetría [2].

De los piezoeléctricos existe un subgrupo de materiales llamados *ferroeléctricos*, los que presentan una polarización espontánea la cual puede conmutarse con la aplicación de un campo eléctrico, propiedad que se aplica, por ejemplo, en las memorias *USB*.

Los materiales piezo-ferroeléctricos no fueron aplicables a escalas industriales sino hasta 1940, cuando el Titanato de Bario, BaTiO_3 (BT) fue descubierto, dando lugar después al desarrollo de cerámicos llamados *avanzados* por sus aplicaciones novedosas[1]. [3]. Así, se descubre en 1952, uno de los materiales piezo-ferroeléctricos con mayor aplicación a la fecha: el Titanato-Zirconato de Plomo $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT).

El PZT representó un punto de inflexión histórica debido a la superioridad de sus propiedades en comparación con otros materiales piezoeléctricos, incluido el BT. Con él surge un nuevo concepto, el de la frontera de fase morfotrópica (FFM) [3]. [4]. Esta es la zona del diagrama de fases, el que se presenta en la Figura 1.1, donde a una composición en particular, dos fases cristalinas distintas coexisten.

El PZT se puede formar a partir de la reacción entre dos compuestos sólidos; uno de ellos, el PbZrO_3 (PZ), que es antiferroeléctrico, mientras que el segundo, el PbTiO_3 (PT), es ferroeléctrico La FFM se encuentra justo en la concentración $x=0.48$ de PZ, es decir, la composición corresponde a $(\text{Pb}_{0.52}\text{Zr}_{0.48})\text{TiO}_3$ [1]. [3]. [4].

En el caso del PZT, las fases que coexisten son la romboédrica y la tetragonal. Esto da lugar a un incremento de las propiedades piezo-ferroeléctricas. Así mismo,

gracias a la FFM del PZT, éste material ha sido producido versátilmente, postulándose como el mejor material piezo-ferroeléctrico hasta el momento [3], [5], [6]

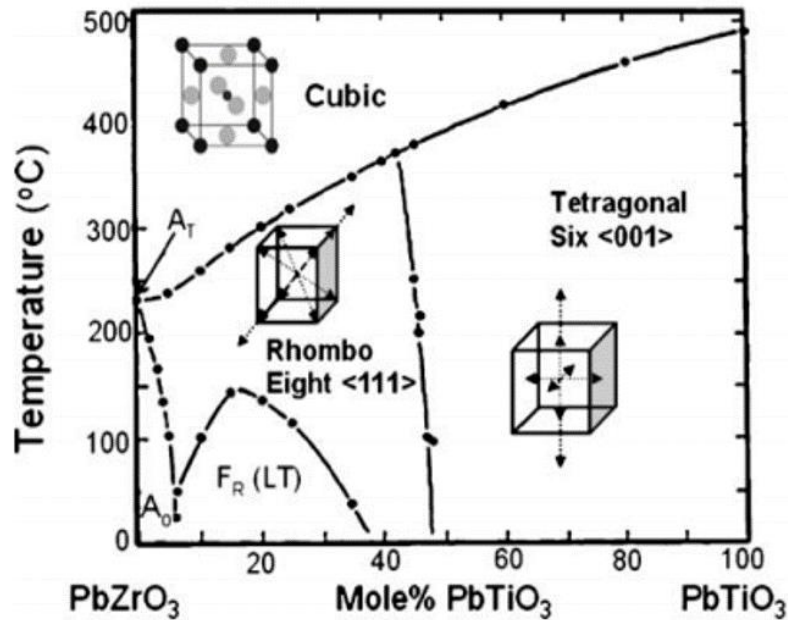


Figura 1.1 Diagrama de fase del PZT (adaptado de [7])

No obstante, debido a las actuales regulaciones medioambientales, el uso del PZT en dispositivos de uso cotidiano ha sido restringido. Esto se debe a que su síntesis conlleva la volatilización del plomo, metal pesado altamente tóxico que representa un peligro para la salud, inclusive a bajas concentraciones [2], [6], [8]

Las consecuencias que trajo consigo el uso del PZT dieron lugar a la búsqueda de materiales libres de plomo con propiedades similares. Así, varios materiales piezo-ferroeléctricos comenzaron a ser investigados para sustituirlo. Tres de ellos han destacado: el Titanato de Bario BaTiO_3 , el Titanato de Sodio Bismuto $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ (BNT) y el Niobato de Sodio Potasio $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) [2], [6]. Todos ellos presentan la misma estructura que el PZT, la estructura tipo perovskita [1], [6].

Uno de los parámetros principales para determinar si uno de los materiales anteriormente mencionados puede sustituir al PZT, es la temperatura de Curie (T_c) puesto que marca el intervalo de temperaturas en las que el material piezo-ferroeléctrico puede seguir comportándose como tal [1], puesto que por encima de T_c , los materiales piezoeléctricos se vuelven centrosimétricos.

Así, entonces, la T_c influye directamente en la aplicación considerada, por ejemplo, en el sector automotriz, la temperatura de trabajo del material debe encontrarse entre -40°C y 150°C [3].

Por otro lado, se ha encontrado que la temperatura a la cual un material piezoeléctrico no presentará una degradación en sus propiedades, es aproximadamente $\frac{1}{2} T_c$ [9]. Es por ello que, a mayor T_c , el material presenta mayores oportunidades de aplicación en diversos sectores.

En comparación con el PZT, las investigaciones en materiales basados en niobatos alcalinos, como el KNN, comenzaron a ser intensivas hasta 1970. Éste presenta también una FFM, pero es más complejo que la del PZT.

El valor de composición idóneo para obtener buenas propiedades piezoferroeléctricas en el KNN se reporta en valores que pueden ir de $x=0.5$ a 0.48 [2] en el compuesto $(K_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$, que se sitúa en la FFM donde coexisten una estructura ortorrómbica y una tetragonal [3].

Por otro lado, una de las desventajas que presenta la síntesis del KNN, es la dificultad para obtener el compuesto con la composición buscada, puesto que en la sinterización existe una pérdida de los metales alcalinos por volatilización de los mismos. Diversos procedimientos se han recomendado para compensar dicha volatilidad, tales como sintetizar el compuesto en atmósfera inerte así como utilizar excesos de los metales alcalinos [10]–[13].

El tipo de síntesis así como los parámetros de sinterizado, son algunos de los factores que han sido estudiados de manera intensiva [14]. No obstante, el papel que los metales alcalinos juegan en la composición así como en las propiedades de las cerámicas, establece una prioridad en la compensación de los mismos.

Por ello, en el presente trabajo se reportará la síntesis, mediante el método de *reacción por estado sólido* y caracterización de cerámicas de KNN utilizando distintos excesos de K, que es uno de los metales alcalinos volátiles; específicamente se usó 0%, 3% y 5% del reactivo de K_2CO_3 . Además se usaron diferentes temperaturas de sinterización.

La tesis consta de cuatro capítulos: el primero es una introducción; en el capítulo 2 se abordarán los conceptos básicos relacionados con el estudio; el capítulo 3 trata sobre los procedimientos experimentales utilizados en la síntesis y caracterización; los resultados y discusión de los mismos se encuentran en el capítulo 4; y al último, en el capítulo 5, se establecen las conclusiones y sugerencias de trabajo futuro.

Capítulo 2 Marco Teórico.

En el presente capítulo, se abordarán conceptos clave para la comprensión del material de estudio, tal como el comportamiento dieléctrico y ferroeléctrico.

Por otro lado, se describirá la estructura tipo *perovskita*, que es la que posee el KNN, y se compararán sus características con otros sistemas piezo-ferroeléctricos *libres de plomo*.

2.1 Comportamiento dieléctrico

2.1.1 Dipolo eléctrico y Polarización

Un dipolo eléctrico consiste en dos cargas opuestas de la misma magnitud separadas una distancia d , el cual tiene asociado un momento dipolar eléctrico p , expresado de la forma:

$$p = qd \quad (2.1)$$

Siendo q la carga eléctrica y d la distancia entre las cargas. Este momento dipolar se expresa de manera vectorial, cuyo sentido va de la carga negativa a la positiva.

Cuando un campo eléctrico es aplicado, el momento dipolar se orienta de manera paralela al mismo, tal como se ilustra en la Figura 2.1.

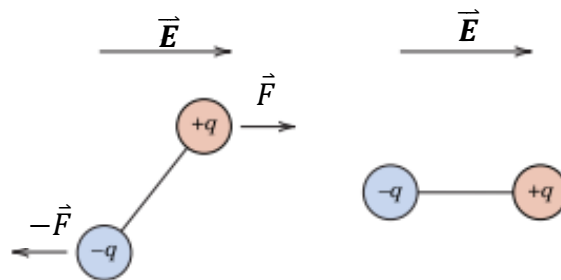


Figura 2.1 a) Fuerzas ejercidas por el campo eléctrico sobre un dipolo eléctrico y b) alineación final del dipolo (adaptado de [15]).

En un material donde se tienen estos momentos dipolares eléctricos se presenta una *polarización*. La polarización es la contribución total de todos los momentos dipolares eléctricos en un material por unidad de volumen. En pocas palabras, es una densidad de dipolos eléctricos de un material, expresada de la forma:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{V} \quad (2.2)$$

Donde p_i corresponde a los momentos dipolares eléctricos del material y V al volumen del mismo. Las unidades de polarización están dadas en Coulomb / metro cuadrado $\frac{C}{m^2}$.

2.1.2 Materiales dieléctricos

Cuando un material dieléctrico se somete a un campo eléctrico, pueden generarse dipolos y una polarización resultante, debido a cuatro contribuciones: la electrónica, la iónica, la dipolar y la de carga espacial, ilustradas en la Figura 2.2 [4], [16].

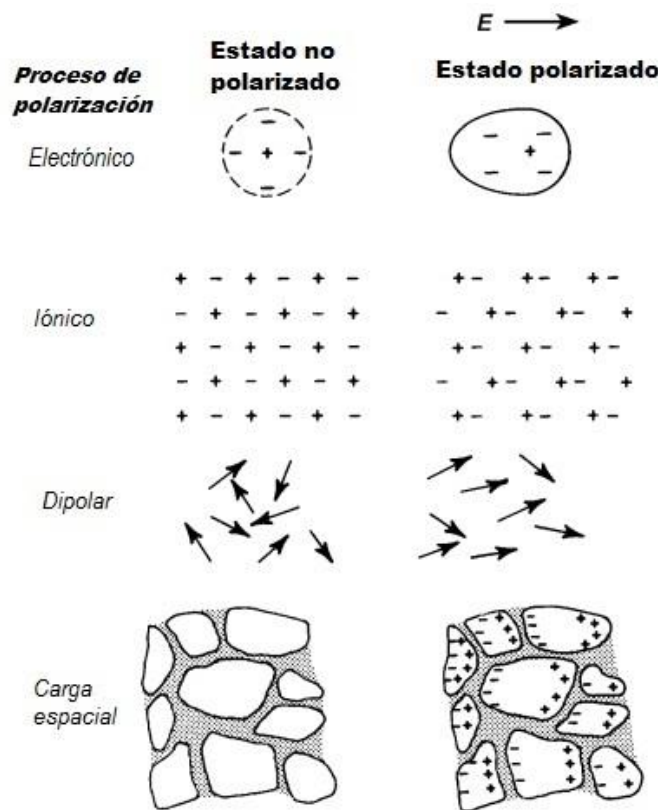


Figura 2.2 Principales contribuciones a la polarización (adaptado de [4]).

Los dieléctricos se usan en condensadores, que son elementos electrónicos los cuales consisten en poner el dieléctrico entre dos conductores con el fin de almacenar carga y, después de determinado tiempo, *descargarla*. La cantidad de carga, Q , en ellos, aumenta conforme el campo eléctrico E o voltaje V aplicado se incrementa, la constante de proporcionalidad entre estas dos magnitudes se conoce como *capacitancia*, la que se denota por C ,

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.3)$$

La capacitancia tiene unidades de faradios [F], los cuales son equivalentes a $1\text{Coulomb} / 1\text{Volt} [\frac{C}{V}]$.

Existen diferentes geometrías para los condensadores, en el de placas paralelas tanto el conductor como el dieléctrico son planos, aunque también los hay sin dieléctrico, como lo ilustra la Figura 2.3.

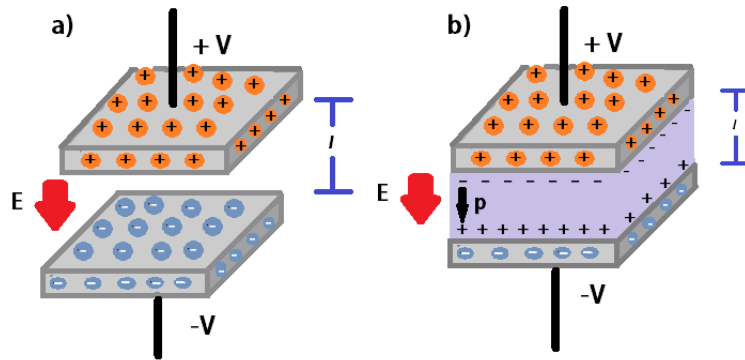


Figura 2.3 Capacitores de placas paralelas a) en el vacío y b) con un material dieléctrico.

En un condensador sin dieléctrico (Fig. 2.3 a), la capacitancia estará dada por:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (2.4)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, cuyo valor es de $8.85 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$; A es el área de las placas y l la distancia entre las mismas.

Ahora bien, si un material dieléctrico se introduce en el condensador, (Fig. 2.3b), la capacitancia resultante es:

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (2.5)$$

Donde ϵ es la permitividad del dieléctrico, que está definida como la capacidad de una sustancia de polarizarse en respuesta a un campo eléctrico aplicado ^{[15], [17]}. En el primer caso (Fig 2.3 a), la densidad superficial de las cargas almacenadas D_0 en las placas es proporcional al campo aplicado E . La relación de estas dos magnitudes está dada de la forma:

$$D_0 = \epsilon_0 E \quad (2.6)$$

Por otro lado, en el caso de la Figura 2.3 b, la densidad superficial de las cargas almacenadas D está dada por

$$D = \varepsilon E \quad (2.7)$$

Donde, al igual que en la expresión 2.3, ε es la permitividad propia del dieléctrico. Así mismo, D también es conocida como desplazamiento dieléctrico y sus unidades, son $[\frac{C}{cm^2}]$. Una forma más sencilla de determinar el desplazamiento dieléctrico de la expresión 2.6 consiste en tomar la carga almacenada en un condensador de placas paralelas en el vacío y, añadirle la carga superficial que se añade gracias al dieléctrico, es decir:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (2.8)$$

Donde P es la polarización del dieléctrico. Así mismo, como $\varepsilon_0 < \varepsilon$, la capacitancia es más grande si se utiliza un dieléctrico que si no; más aún, a mayor permitividad, mayor capacitancia y carga almacenada [15].

La cociente entre la permitividad del dieléctrico y del vacío se conoce como permitividad relativa o *constante dieléctrica*, ε_r o K ,

$$K = \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.9)$$

Como se mencionó, la polarización es proporcional al campo eléctrico. Esta polarización, a su vez, puede expresarse de la forma:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E \quad (3.0)$$

Así mismo, la permitividad relativa ε_r , la cual contribuye a la polarización de un material, tiene una parte real y otra imaginaria:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.1)$$

La razón entre la parte imaginaria y la real se conoce como *pérdidas dieléctricas* o $\tan \delta$, cuya expresión es:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.2)$$

Las pérdidas dieléctricas resultan de la incapacidad los dipolos de seguir la oscilación del campo eléctrico aplicado [1], [17]. Esto es una consecuencia del tiempo

de relajación, τ que tardan los dipolos en regresar de un estado orientado a su orientación azarosa original.

Si τ es menor o comparable a la oscilación del campo eléctrico, entonces habrá muy poca pérdida. En caso contrario, la polarización no puede seguir la frecuencia de oscilación, provocando que la energía sea disipada como calor [17].

La Figura 2.4 muestra el comportamiento de ϵ_r , la parte real y la imaginaria, con la frecuencia. Como se observa en la gráfica, en cada una de las regiones donde se muestra un descenso en ϵ' , la ϵ'' presenta un valor máximo. Este máximo representa la completa incapacidad de la carga espacial, el dipolo, los iones o los electrones para seguir la oscilación del campo eléctrico por lo que, después de pasar en este intervalo de frecuencia, estos permanecen *congelados* y sin contribuir al valor de la constante dieléctrica [17], [18]. En estas regiones se dan los valores máximos de ϵ'' debido a que la frecuencia natural ω_0 del material está en resonancia con la frecuencia oscilante del campo aplicado.

Los mecanismos de polarización electrónica ocurren a frecuencias grandes, en la región del infrarrojo, donde se pueden excitar los electrones. Es por ello, que a estas frecuencias, únicamente los electrones son los que contribuyen a la polarización del material y por ende, a ϵ' .

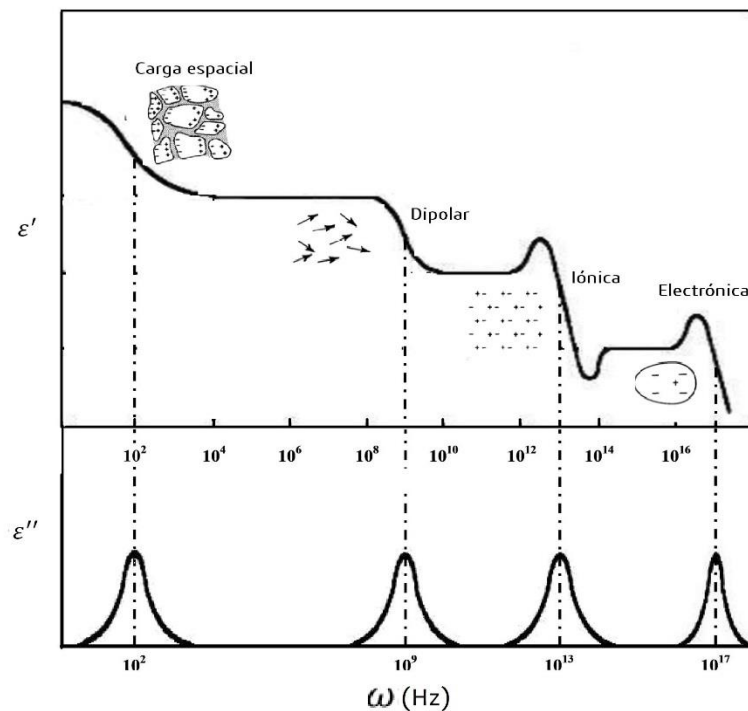


Figura 2.4 Comportamiento de la parte real ϵ' e imaginaria ϵ'' de la permitividad relativa en función a la frecuencia (adaptado de [18].)

2.2 Estructura tipo perovskita

La estructura perovskita se usó inicialmente para describir el acomodamiento de átomos en el titanato de calcio (CaTiO_3), y ahora se usa para describir cualquier compuesto que pertenece al grupo puntual Pm-3m [19], en el que la celda cúbica tiene cationes A en las esquinas, un catión B más pequeño en el centro de la celda y aniones en el centro de cada una de las caras [4], [20]. Ésta también puede representarse con un arreglo de octaedros del anión unidos por las esquinas, con el catión más pequeño posicionándose en los sitios octaédricos y los cationes más grandes en los sitios dodecaedrales, como lo indica la Figura 2.5. Su fórmula general es ABX_3 donde $X = \text{O, F, Cl, C, N y S}$.

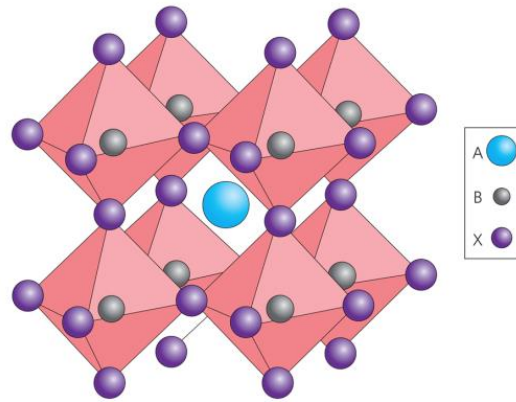


Figura 2.5 Estructura tipo perovskita (adaptado de [21]).

Incluso si la estructura cúbica está ligeramente distorsionada, lo que ocurre para el propio CaTiO_3 , pero sigue presentando la misma distribución de cationes y aniones, puede seguir considerándose una perovskita, o bien se dice que es una estructura tipo perovskita.

Estas distorsiones, que dan lugar a una estructura tetragonal, ortorrómbica o romboédrica, son ocasionadas por el desplazamiento de los cationes, lo que puede dar lugar a diferentes propiedades, en particular la de ferroelectricidad [22].

Los cationes que forman la perovskita pueden ser reemplazados o *sustituídos* por otros, siempre que se tenga en mente el *factor de tolerancia* o *factor de Goldschmidt*, el cual se expresa de la forma siguiente

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (3.3)$$

Donde R_A es el radio iónico del catión A, R_B es el radio iónico del catión B y R_O corresponde al radio iónico del anión. Este factor brinda información acerca de la estabilidad de la estructura y permite estimar el grado de distorsión de la misma^[23]. Cuando $t = 1$ el factor de *Goldschmidt* describe una perovskita cúbica ideal.

No obstante, en la práctica se ha observado que aquellas estructuras que presentan simetría cúbica tienen factores de *Goldschmidt* de 0.95-1.0. Por otro lado, aquellas que tengan menores valores no presentan ferroelectricidad mientras que las de valores mayores a 1 tienden a ser ferroeléctricas.

El factor de tolerancia de Goldschmidt es una aproximación que no es válida en perovskitas con numerosas vacancias iónicas. Dichas vacancias únicamente se encuentran en los sitios A y X de la perovskita, puesto que no existe evidencia de ellas en las posiciones B ^[20]. Así mismo, debido a que las perovskitas no son completamente compuestos iónicos y el valor de t depende de qué valores de radio iónico se tomen, el factor de tolerancia no es una estimación muy precisa.

2.2.1 Materiales piezoeléctricos.

Existen 32 grupos puntuales en las que cualquier material cristalino puede ser clasificado, de acuerdo a su simetría. De estos grupos hay unos que no poseen centro de simetría y además son polares, como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación de grupos puntuales en función de su polaridad y simetría (adaptado de ^[16]).

Polaridad	Simetría	Sistema Cristalino										
		Cúbica	Hexagonal	Tetragonal	Romboedral	Ortorrómbica	Monoclínica	Triclínica				
No polar	Centro	m3m	m3	6/mmm	6/m	4/mmm	4/m	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	mmm	2/m	
	No centro	432	23	622	$\bar{6}$	422	$\bar{4}$	32		222		
Polar	No centro	$\bar{4}3m$		6mm	6	4mm	4	3m	3	mm2	2m	1

Los materiales que no presentan centro de simetría son clasificados como piezoeléctricos, excepto el 432 que no es piezoeléctrico a pesar de ser no centrosimétrico. Por definición los piezoeléctricos son aquéllos que producen una carga eléctrica en su superficie debido a un esfuerzo mecánico aplicado. Este efecto se conoce como efecto piezoeléctrico directo. Así mismo, en un material piezoeléctrico también ocurre el efecto inverso, es decir, se deforman debido a un campo eléctrico aplicado. Este efecto se conoce como efecto piezoeléctrico inverso.

En la tabla 2.1, los grupos puntuales piezoeléctricos se encuentran en gris, y como se ve, existen 20 de ellos.

Al no poseer un centro de simetría, los materiales piezoeléctricos presentan un desplazamiento del centro de cargas positivo con respecto al negativo, lo que da lugar a una *polarización espontánea* (P_s). De los 20 grupos puntuales que son piezoeléctricos, 10 de ellos poseen un eje único de P_s , por lo que son clasificados como *piroeléctricos*, los que se caracterizan por variar su carga eléctrica a partir de un cambio en la temperatura.

De los piroeléctricos, aquéllos donde la dirección de la polarización espontánea se invierte mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, se conocen como *ferroeléctricos* [1], [4], [16], [24].

La Figura 2.6 muestra la relación entre los grupos puntuales y los subgrupos piezo, piro y ferroeléctricos.



Figura 2.6 Diagrama de relación entre las propiedades piezo, piro y ferroeléctricas (adaptado de [8]).

2.2.2 Materiales ferroeléctricos.

Como se mencionó, ferroeléctricos son aquéllos materiales que presentan una polarización espontánea, la que puede conmutarse con la mediante la aplicación de un campo eléctrico. Esta polarización espontánea en una estructura tipo perovskita, surge del desplazamiento del catión del sitio B con respecto a los aniones de oxígeno, lo que provoca que la suma de los dipolos eléctricos en la celda cristalina no sea igual a 0. Si se aumenta la temperatura hasta sobrepasar un cierto valor, conocido como temperatura de Curie, T_C , la estructura se vuelve centrosimétrica, *i.e.*, cúbica, con el catión del sitio B en el centro de la misma, haciendo que la polarización se anule.

Para minimizar la energía asociada a tener una polarización espontánea en un sola dirección, un monocristal se divide en regiones cuyas celdas cristalinas tienen la misma dirección de polarización espontánea, dichas regiones se conocen como *dominios ferroeléctricos* [4], [16], [25], los que están separados por *paredes de dominio*.

En la Figura 2.7 se muestra un cristal dividido en cuatro dominios ferroeléctricos, los dominios entre las áreas limitadas por los puntos $A_1A_2A_3A_4$ y $A_1A_2B_1B_2$, por ejemplo, están separados por la pared de dominio A_1A_2 .

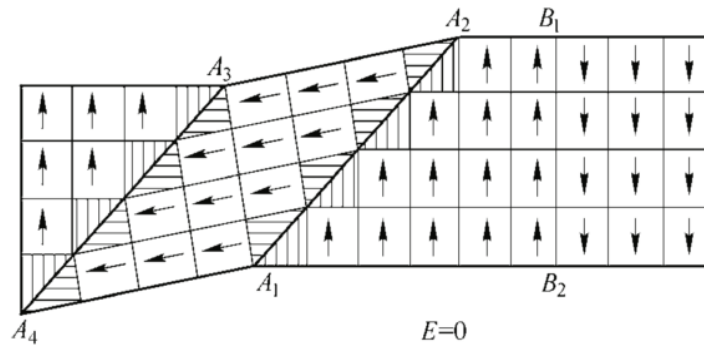


Figura 2.7 Diagrama de dominios ferroeléctricos mostrando las paredes de dominio cuando el material no se encuentra bajo acción de campo eléctrico (adaptado de [21]).

Las paredes que separan dominios con polarizaciones antiparalelas, son conocidas como de 180° . Ahora bien, si la polarización de los dominios forma un ángulo recto, las paredes serán de 90° .

En un ferroeléctrico policristalino *virgen*, *i.e.* al que nunca se le ha aplicado campo eléctrico, si se le aplica éste, la polarización de cada dominio se reorienta de manera paralela al campo eléctrico. Esto provoca que las paredes de dominio se muevan haciendo que los dominios crezcan y produzcan entre todos una polarización máxima que se llama de *saturación*.

Una vez que el campo deja de aplicarse, el material se *relaja* y la polarización en cada dominio cambia ligeramente su dirección, dando lugar a una polarización conocida como *remanente*. Este proceso se ilustra en la Figura 2.8.

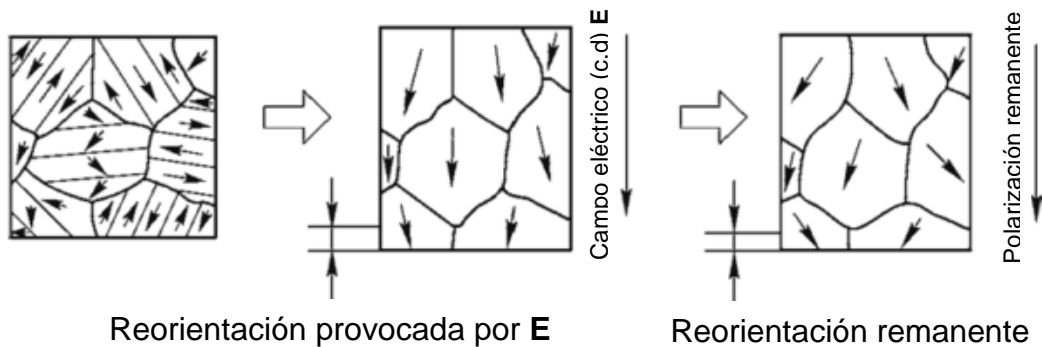


Figura 2.8 Movimiento de paredes de dominio debido al crecimiento de dominios ferroeléctricos provocado por la aplicación de un campo externo (adaptado de [25])

La gráfica de polarización vs. campo eléctrico aplicado, asociada a un material ferroeléctrico, es conocida como *lazo de histéresis ferroeléctrico*. Uno típico se observa en la Figura 2.9.

En el punto 1 la orientación de la polarización en los diferentes dominios era al azar; del punto 1 al 3, se reorientaron los dominios por la aplicación del campo eléctrico, hasta obtener una polarización de saturación P_s en el punto 3; cuando el campo eléctrico se disminuye, la polarización de los dominios se *relaja*, es decir, cambian su dirección ligeramente por lo que los dominios grandes comienzan a seccionarse. Una vez en $E=0$, los dominios cuyas polarizaciones sigan direccionadas contribuirán a una polarización remanente P_r en el punto 4.

Ahora bien, cuando el campo invierte su dirección (i.e $E < 0$), la dirección de la polarización de los dominios comenzará a cambiar de manera que quede paralela a la del campo eléctrico. Gradualmente la cantidad de dominios antiparalelos entre sí incrementará hasta llegar a una $P=0$ en el punto 5, conocido como campo coercitivo E_c . No obstante, al seguir incrementando el campo en la nueva dirección, aumentará el número de dominios cuya polarización se encuentre paralela a la dirección del campo hasta llegar, nuevamente, a una polarización de saturación $-P_s$ en el punto 6. Este proceso se repite cuando la dirección y magnitud del campo se invierte hasta llegar nuevamente al punto 3.

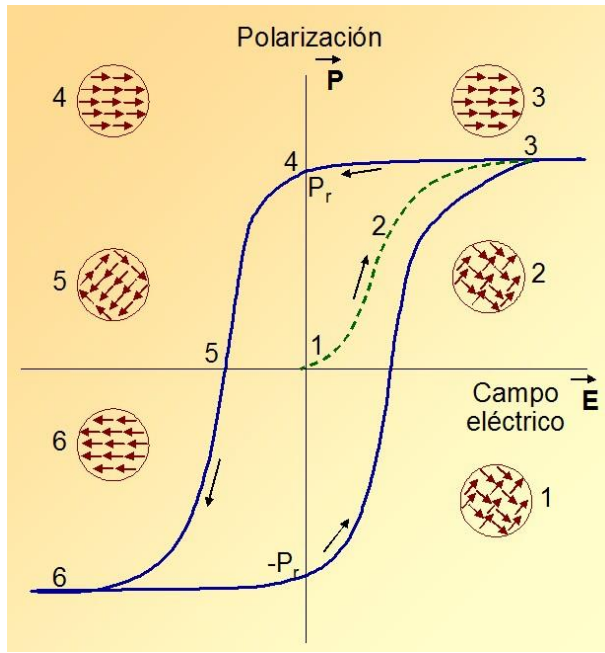


Figura 2.9 Lazo de histéresis ferroeléctrica (adaptado de [26]).

Algunos materiales presentan dominios con una polarización que se invierte abruptamente, presentando lazos de histéresis cuadrados. No obstante, en la mayoría de las cerámicas se tienen lazos redondeados debido a una inversión de la polarización lenta. Ambos formas de lazos se ilustran en la Figura 2.10.

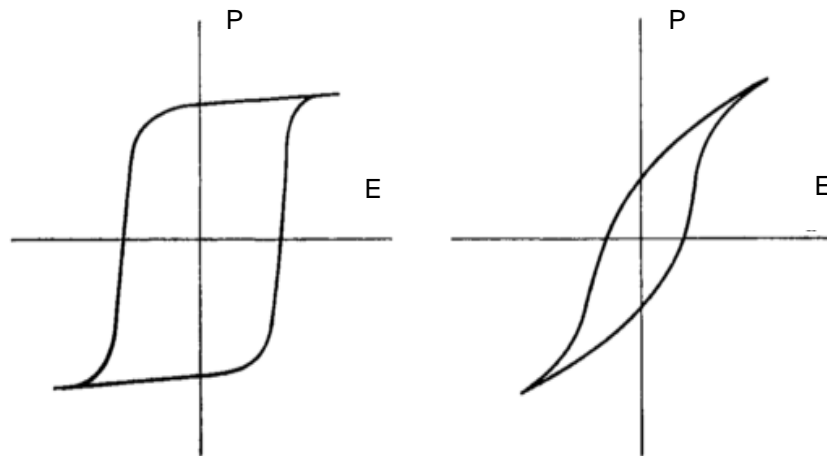


Figura 2.10 Lazos P-E “cuadrado”(izquierda) y “redondeado” (derecha) (Adaptado de [1]).

2.4 La solución sólida $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$.

La Figura 2.11 muestra el cambio de fases de la solución sólida de $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN), formada a partir de KNbO_3 (KN) y el NaNbO_3 (NN) en diferentes proporciones, como función de la temperatura.

A temperatura ambiente el KN es ferroeléctrico y tetragonal, mientras que el NN es antiferroeléctrico, la polarización en la estructura es nula puesto que los dipolos eléctricos se cancelan entre sí [27], [28], y ortorrómbico. Sin embargo, tanto el KN como el NN son polimórficos puesto que presentan diferentes estructuras cristalinas, en dependencia de la temperatura. Estos polimorfismos tienen una mayor simetría a medida que la temperatura aumenta [1], [4].

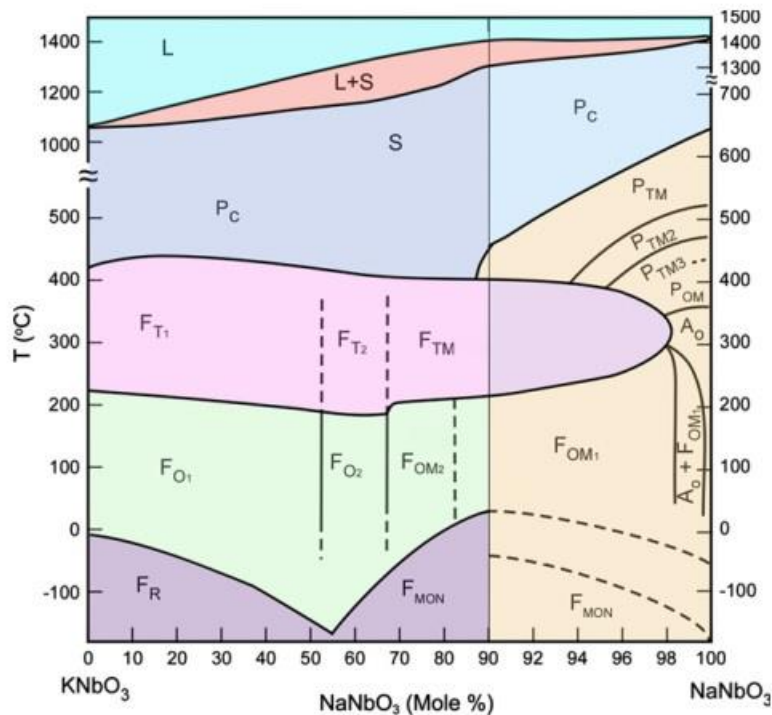


Figura 2.11 Diagrama de fase del $(\text{K,N})\text{NbO}_3$ (adaptado de [27])

La transición de una fase cristalina a otra se conoce como *transición de fase* [1], [4], [16]. En el caso del KNN, las transiciones de fase de mayor interés son: la ortorrómbica (O) a tetragonal (T), donde ambas estructuras son ferroeléctricas (F); y la tetragonal a cúbica (C), que es transición ferroeléctrica a paraeléctrica (P). Esta última ocurre a la llamada *temperatura de Curie*, T_C , mientras que la temperatura de la transición ortorrómbica-tetragonal se designa por T_{O-T} .

Para una composición de $(K_x, Na_{1-x})NbO_3$ con $x \sim 0.5$, donde a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) se tiene una fase cristalina ortorrómbica ligeramente distorsionada, se presentan las mejores propiedades piezoeléctricas-ferroeléctricas del KNN debido a la FFM, discutida en el capítulo 1. Así mismo, para esta condición, las temperaturas de transición T_{O-T} y T_C son $\sim 200^\circ\text{C}$ y $\sim 420^\circ\text{C}$, respectivamente [1], [3], [5], [7], lo que puede observarse mejor en la Figura 2.12.

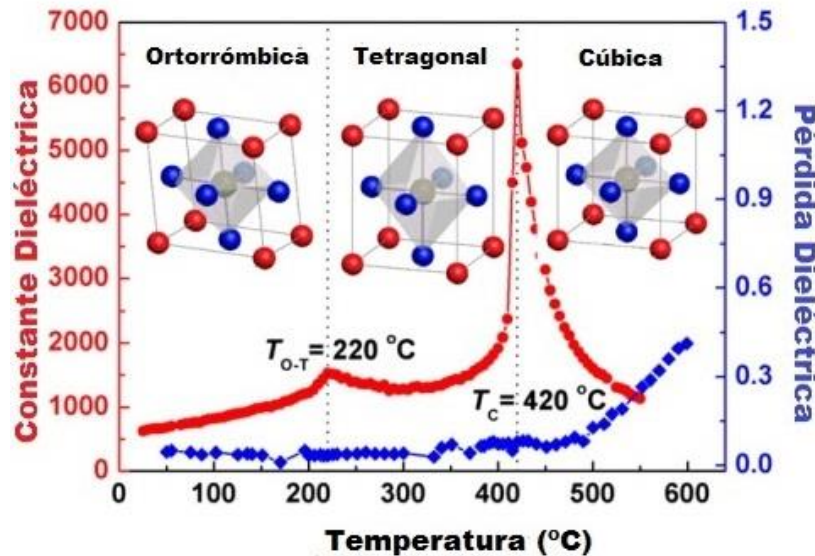


Figura 2.12 Transiciones de fase del $(K_{0.5} Na_{0.5}) NbO_3$ (adaptado de [27]).

Así, el KNN presenta una T_C superior a otros ferroeléctricos libres de plomo, como el $BaTiO_3$ (BT), con $T_C=120^\circ\text{C}$, y al $(Bi,Na)TiO_3$ (BNT) con $T_C=320^\circ\text{C}$; además de que tanto el bario como el bismuto son metales pesados que, al igual que el plomo, representan potenciales riesgos a la salud [3], [6], [7]. Cabe mencionar que, en el desarrollo de materiales piezo-ferroeléctricos se busca una T_C mayor debido a la ventaja que representa en sus aplicaciones potenciales, tal como se mencionó en el Capítulo 1.

Debido a ello, el KNN se ha postulado como uno de los candidatos más prometedores para sustituir al piezo-ferroeléctrico más utilizado hasta el momento, el $Pb(Zr,Ti)O_3$ PZT cuya síntesis conlleva la toxicidad asociada al Pb, por lo que se está buscando retirarlo de la industria.

Sin bien, el KNN aún no tiene las propiedades necesarias para usarse a un nivel comercial, tales propiedades varían de un método de síntesis a otro [3], [4], [6], [8] [29], y cada método conlleva sus propias dificultades.

En particular, cuando las cerámicas de KNN se elaboran por el método convencional, uno de los problemas más importante que se enfrenta es la volatilización del K y Na a temperaturas cercanas a la de sinterización ($\sim 1100^\circ\text{C}$)

[11], [30]–[34], ya que ello aleja al compuesto de la relación estequiométrica $(K_{0.5}, Na_{0.5})NbO_3$ ocasionando que las propiedades piezoeléctricas y mecánicas se vean afectadas [35]–[43]

2.5 Síntesis de $(K, Na)NbO_3$.

Existen diversos métodos de síntesis del $(K, Na)NbO_3$, los que son clasificados principalmente en dos categorías: métodos químicos y mecánicos [44]. Estos últimos han sido utilizados ampliamente en la industria para preparación de cerámicas *convencionales* y, recientemente, *avanzadas*, mientras que los químicos se usan principalmente para cerámicas avanzadas. En la tabla 2.2 se resumen algunos de los métodos de síntesis de cerámicos, sus ventajas y desventajas.

Tabla 2.2 Métodos comunes de síntesis de polvos para cerámicos (adaptado de [42])

Método de preparación	Ventajas	Desventajas
Mecánico Trituración	Barata, amplia aplicabilidad	Pureza y homogeneidad limitadas, gran tamaño de grano
Síntesis mecanoquímica	Tamaño de grano pequeño, ruta de baja temperatura, bueno para compuestos no óxidos	Pureza y homogeneidad limitadas
Químico Reacción en estado sólido -Reacción entre sólidos	Instrumentación sencilla, barato	Polvo aglomerado, homogeneidad limitada para polvos multicomponentes
Soluciones líquidas -Precipitación o coprecipitación	Alta pureza, tamaño de grano pequeño, control de composición, homogeneidad química	Cara, pobre para compuestos que no son óxido, aglomeración de polvos
-Reacción de soluciones no acuosas	Alta pureza, tamaño de grano pequeño	Limitada para compuestos que no son óxidos
Reacción en fase vapor -Reacción de sólido-gas	Normalmente barata para tamaños grandes de grano	Comúnmente baja pureza, caro para polvos
-Reacción de gas-líquido	Alta pureza, tamaños pequeños de grano	Caro, aplicabilidad limitada
-Reacción entre gases	Alta pureza, tamaños pequeños de grano, barato para óxidos	Agglomeración, caro para compuestos que no son óxidos.

2.5.1 Síntesis de reacción en estado sólido.

El método cerámico, convencional, llamado también de reacción en estado sólido (SSR, por sus siglas en inglés) es uno de los que presenta mayor aplicación y escalamiento en el mundo de los materiales cerámicos, debido al bajo costo y la cantidad de producto obtenido, en comparación con otras técnicas; por ello es uno de los más empleados en el sector industrial.

El método SSR consiste principalmente, en la reacción de los precursores en estado sólido, promovida por la temperatura. Aunque existen muchas variantes, en la Figura 2.13 se muestran un diagrama de las tres etapas más generales.

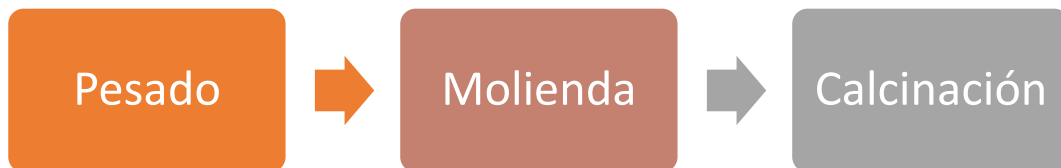


Figura 2.13 Diagrama de flujo de las etapas generalmente implementadas en el método SSR.

2.5.1.1 Molienda

Después de pesar los precursores, generalmente óxidos, en las cantidades estequiométricas necesarias para obtener una cantidad dada de producto, la siguiente etapa consiste en la molienda de dichos precursores.

El objetivo principal de la molienda es el de homogeneizar la muestra y reducir el tamaño de los agregados de cada precursor para incrementar el área superficial de contacto entre los mismos, ocasionando una migración de moléculas o iones de un precursor a otro.

Esta puede ejecutarse por una variedad de máquinas, usualmente se utiliza un molino de bolas (molienda mecánica), e inclusive, manualmente en un mortero.

Un molino de bolas consiste un recipiente cilíndrico (usualmente hecho de cerámica) que rota en su propio eje y es parcialmente llenado por el *medio* de molienda, el cual consiste en esferas, cilindros o rodillos de distintos materiales [4],[24]. La velocidad de rotación, la cantidad de medio de molienda así como la cantidad de precursor deben ser tales que la rotación del molino provoque que el medio siga un movimiento de cascada, tal como se ilustra en la Figura 2.14.

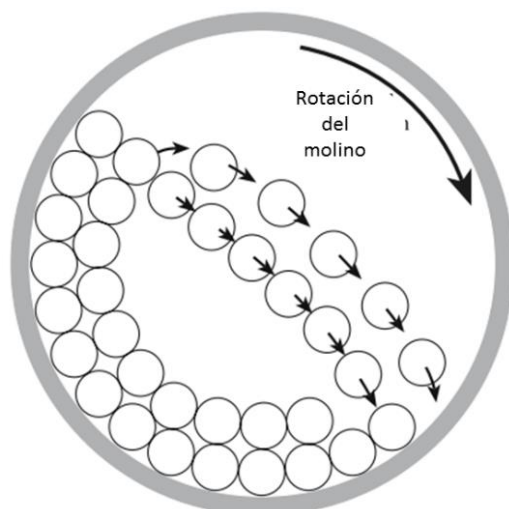


Figura 2.14 Sección transversal de un molino de bolas (adaptado de [24])

2.5.1.2 Calcinación.

La calcinación consiste en elevar la temperatura de los reactivos molidos, para provocar una reacción de descomposición de los mismos, liberando los productos no deseados en forma de gas.

Normalmente entre los reactivos utilizados en el método de SSR, se encuentran carbonatos, óxidos, nitratos, acetatos y otras sales metálicas [44]. Un ejemplo consiste en la descomposición del Na_2CO_3 . Si el carbonato de sodio se calcina, se tiene como producto un óxido de sodio y se libera dióxido de carbono, de acuerdo a la reacción de enseguida, y que se ilustra en la figura 2.15.

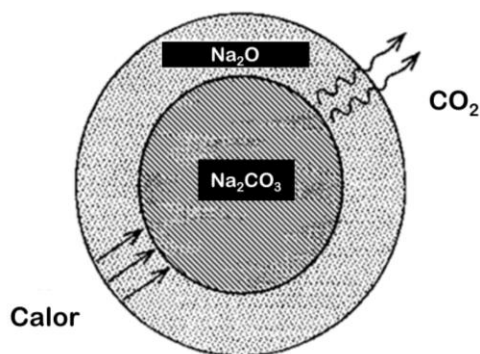
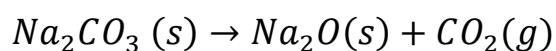


Figura 2.15 Esquema de la reacción de descomposición del Na_2CO_3 durante la calcinación (adaptado de [42]).

Las reacciones químicas que ocurren entre los precursores sólidos se utilizan para la síntesis de polvos de óxidos complejos, tales como los titanatos, ferratos, niobatos o silicatos.

La difusión y reacción entre partículas vecinas durante el proceso de calcinación, se muestra en la Figura 2.16. Se ha observado que el tiempo que dura el proceso de difusión-reacción es proporcional al cuadrado del tamaño de las partículas de los precursor [4], [24], [44].

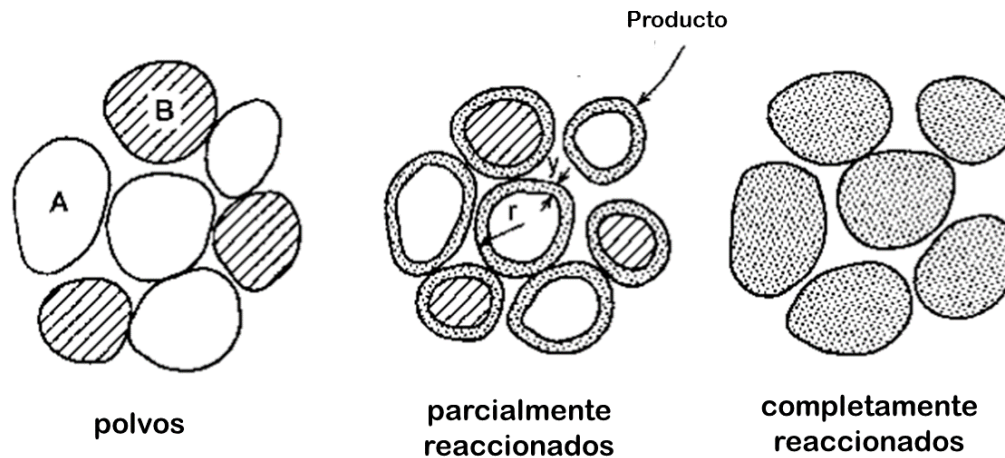


Figura 2.16 Reacciones en estado sólido de óxidos de distintos precursores (adaptado de [44]).

Para propiciar una reacción completa es entonces necesario, determinar correctamente la temperatura y tiempo de calcinación, tomando en cuenta que este último depende del tamaño de partícula.

En la práctica, la calcinación se lleva a cabo en hornos, en tres etapas fundamentales que conforman el *perfil de temperatura*:

- ☒ Calentamiento. Etapa en la cual se comienza a elevar la temperatura. La tasa de calentamiento se controla mediante una *rampa de calentamiento*.
- ☒ Mantenimiento. Conocido también como *meseta* o isoterma, en esta etapa se mantiene al horno a una temperatura requerida por un tiempo determinado.
- ☒ Enfriamiento. Etapa donde se disminuye la temperatura hasta la ambiente.

Un perfil de temperatura puede estar formado por más de 1 rampa de calentamiento y meseta dependiendo del material buscado. No obstante, estas variaciones dependerán del tipo de cerámico. En la Figura 2.17 se muestra un diagrama ilustrativo de un perfil de temperatura con sólo una rampa de calentamiento.

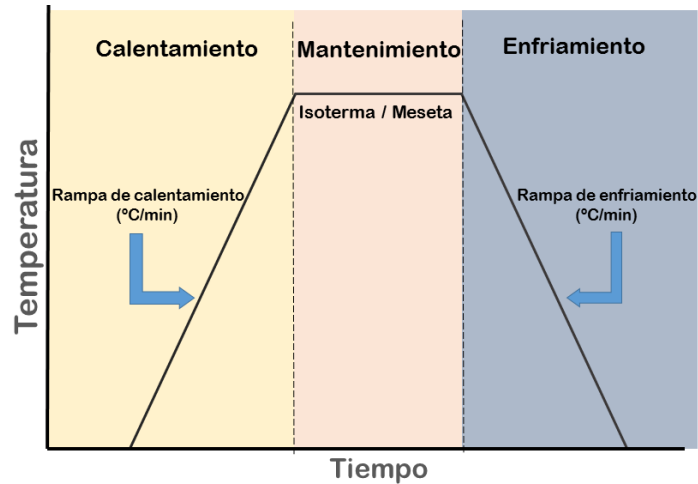


Figura 2.17 Perfil de temperatura.

2.6 Conformado de cerámicas

El conformado de una cerámica se refiere al proceso utilizado para obtener un material en bulto con características particulares. Existen diversas técnicas de conformado para cerámicas, las que dependen de las características del material y así como las aplicaciones [4], [15], [24], [44].


En el caso de polvos cerámicos, el prensado es el proceso más utilizado para conformar principalmente pastillas cilíndricas. Existen principalmente cuatro tipos de prensados, los que se enuncian a continuación, en todos ellos es importante moler el polvo una vez calcinado para mejorar la fluidez del mismo y aumentar así el grado de compactación [24], [25]:

- 🔍 **Prensado uniaxial.** El polvo cerámico se coloca en un *troquel*, entre dos cilindros metálicos llamados *dados*, y se aplica una presión sobre los mismos por un tiempo determinado. Normalmente, la presión es aplicada mediante una prensa hidráulica.

- 🔍 **Prensado isostático.** En esta técnica la presión se ejerce en varias direcciones sobre el polvo ocasionando una densidad más homogénea en la cerámica utilizando un recipiente de un material elástico, normalmente, caucho. Esto provoca que cerámicas con mayores dimensiones puedan ser conformadas fácilmente gracias a la versatilidad de la técnica [24], [25].

- 🔍 **Prensado isostático en caliente.** Es igual que en el caso anterior pero adicionalmente se aplican altas temperaturas para promover una *sinterización* (de a que se hablará más adelante) durante el prensado.

La instrumentación consiste en un horno que tiene integrado un recipiente para aplicar alta presión [24], [25].

 **Prensado en caliente.** Es igual que en el prensado uniaxial solo que, como en el caso anterior, se aplican altas temperaturas. Para ello, el troquel utilizado se integra a un horno de alta temperatura

En la Figura 2.18 se muestran las cuatro técnicas de conformado descritas anteriormente.

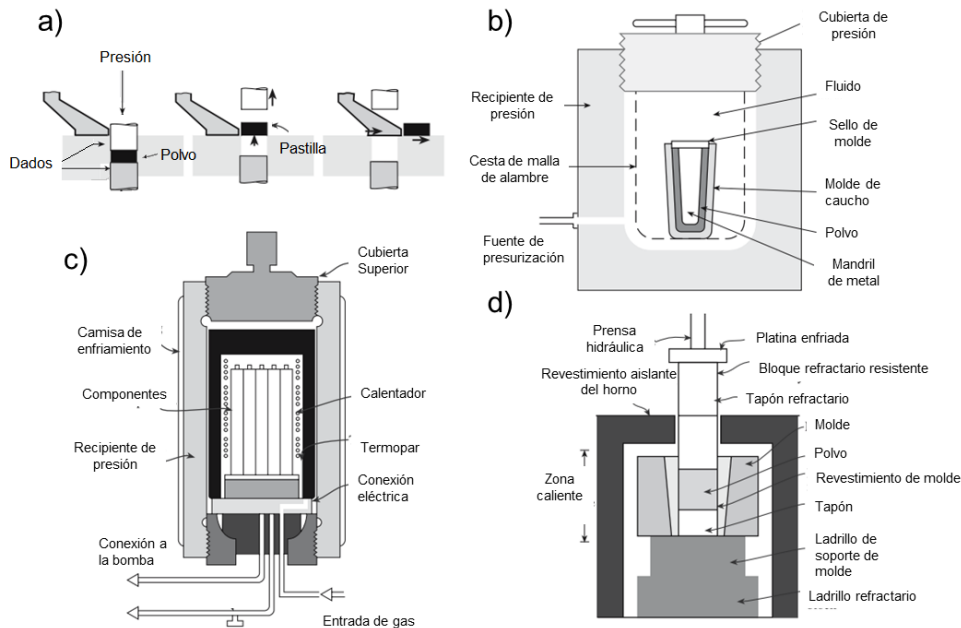


Figura 2.18 Técnicas de prensado convencionales para cerámicos: a) Prensado uniaxial, b) Prensado isostático, c) prensado isostático en caliente y d) prensado en caliente (adaptado de [24]).

Se dice que el conformado obtenido se encuentra “en verde” si éste no se ha sinterizado, proceso que se describe a continuación.

2.7 Sinterización

La sinterización es el proceso en cual la muestra se lleva a una temperatura por debajo del punto de fusión de los granos, para promover la unión entre los mismos, y aumentar así la resistencia mecánica y densificación del material final.

En primera instancia, la temperatura de sinterización se determinada del diagrama de fase del material, pero puede variar ligeramente dependiendo de las características del conformado y del proceso mismo de sinterización. En el caso del

KNN, las temperaturas de sinterización reportadas están en el intervalo de $1100 \leq T < 1200^\circ\text{C}$ [6], [9], [27], [45].

La sinterización se modela utilizando esferas empaquetadas de varios tamaños, las cuales representan granos cristalinos. Si se utilizan esferas con un solo radio, la densidad máxima obtenida en la pastilla será de 74%^[24]. No obstante, si se utilizan esferas de distinto tamaño, al llenar más cantidad de espacios, la densidad de la podría incrementarse. La Figura 2.19 muestra un modelo del empaquetamiento de una distribución de granos en 2D.

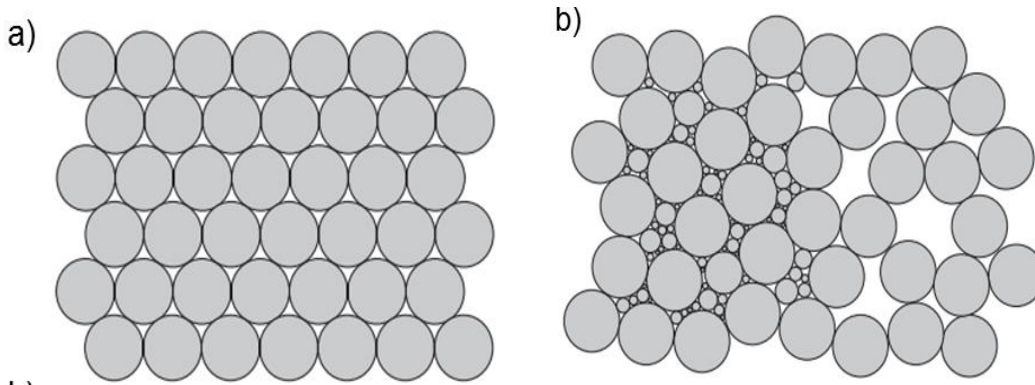


Figura 2.19 Modelo de a) empaquetamiento ideal y b) empaquetamiento menos denso de esferas con una zona de mayor densidad local de granos en 2D (adaptado de [24])

En el comienzo del proceso de sinterización, los granos del material se comienzan a unir entre ellos mediante las fronteras de grano. Si los granos se modelasen como esferas, tal como se ve en la Figura 2.20, los centros de cada una se acercan entre sí, formando un cuello en la frontera en el cual existe una transferencia de materia ocasionada por mecanismos de difusión [24].

Así mismo, basándose en la ley de Laplace-Young, la cual establece una relación proporcional de un cambio de presión P , en la superficie de contacto entre los dos granos, con el radio R de los mismos, se tiene que $\Delta P = 2\gamma \left(\frac{1}{R}\right)$ [46]. Lo anterior indica que, en la unión de estos granos, el de menor tamaño presentará mayor presión en relación con el grano de mayor tamaño por lo que se establecerá un gradiente que provocará una difusión de componentes del grano de menor tamaño al de mayor tamaño.

De este modo, el grano de mayor tamaño (i.e de mayor radio) *crece* gracias a que consume a los granos más pequeños adyacentes a él.

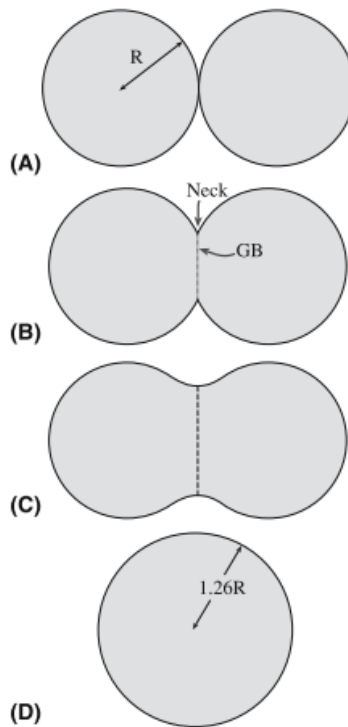


Figura 2.20 Proceso de coalescencia entre dos granos (adaptado de [24])

2.8 Técnicas de caracterización

2.8.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés de *X-ray diffraction*) es una técnica que brinda información acerca de la cristalinidad de todos los materiales. Descubierta en 1912 por von Laue, está sustentada en el fenómeno de difracción el que consiste en la desviación de la radiación electromagnética provocada por un objeto. Si el objeto es periódico, como una rejilla, se forma un *patrón de difracción* que consiste en zonas de intensidad máxima, donde las ondas electromagnéticas se suman, y otras donde no, esto siempre y cuando la distancia entre las rendijas de la rejilla, sea del orden de la longitud de onda de la radiación incidente.

En el caso de la técnica de XRD, la longitud de onda (λ) de la radiación incidente tiene un valor entre 0.6 y 1.9 nm, intervalo que corresponde a la región de los rayos X en el espectro electromagnético, y que es del orden de la distancia entre átomos que conforman las familias de planos cristalinos de un material, los que funcionarán como una rejilla.

Cuando los rayos x inciden sobre los átomos del cristal, las nubes electrónicas de éstos oscilan en la misma frecuencia que los rayos X , y por lo tanto generan radiación de la misma λ , la que se propagará esféricamente [47], [48].

En una estructura cristalina, como la esquematizada en la Figura 2.21, si se consideran dos rayos que inciden cada uno en un átomo, uno en un cierto plano cristalino y otro en el plano contiguo separado por una distancia d , tales átomos dispersarán dichos rayos. Si se considera θ como el ángulo en que inciden los rayos y son dispersados, se tendrá interferencia constructiva si la diferencia de camino óptico entre dichos rayos es un múltiplo entero, n , de la longitud de onda λ de la radiación considerada, lo que de acuerdo a la geometría propuesta, se cumple cuando:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

La cual es conocida como la ley de Bragg, y donde n es llamado el orden de difracción.

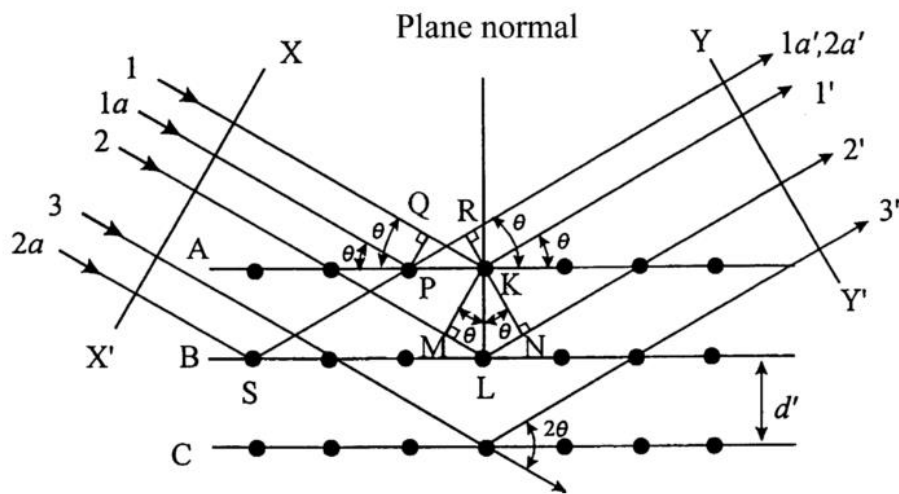


Figura 2.21 Diagrama de rayos x difractados por un cristal (adaptado de [47]).

Si se consideran todos los átomos en la familia de planos paralelos, se tendrá en el ángulo θ , interferencia constructiva de todos ellos, y por consiguiente un medidor detectará un máximo de radiación a dicho ángulo.

Si la muestra es policristalina ésta se debe girar un ángulo θ respecto a una posición ubicada en el centro de un círculo imaginario, llamado *círculo del espectrómetro*. Esto para obtener mayor información de la misma. Así mismo, el detector se mueve en el ángulo 2θ indicado en la figura 2.22, detectando máximos a ciertos ángulos, con lo que se puede obtener una gráfica como la de la Figura 2.23, llamada patrón de difracción, con la cual, mediante la Ley de Bragg (ecuación 3.3) se puede

determinar la distancia entre familias de planos, y con ello la estructura cristalina de un material dado.

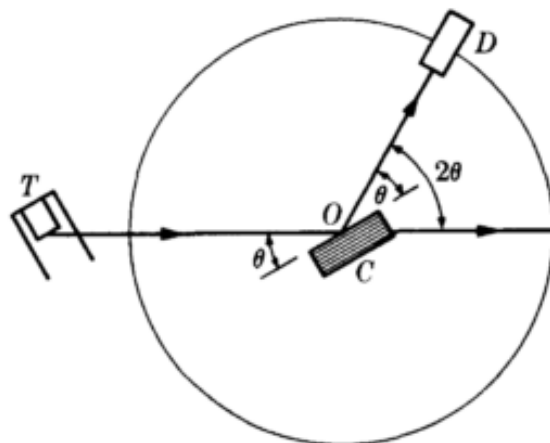


Figura 2.22 Diagrama de un espectrómetro de difracción, siendo T la fuente de rayos X, C la muestra y D el detector que mide las intensidades de los rayos X difractados ^[48].

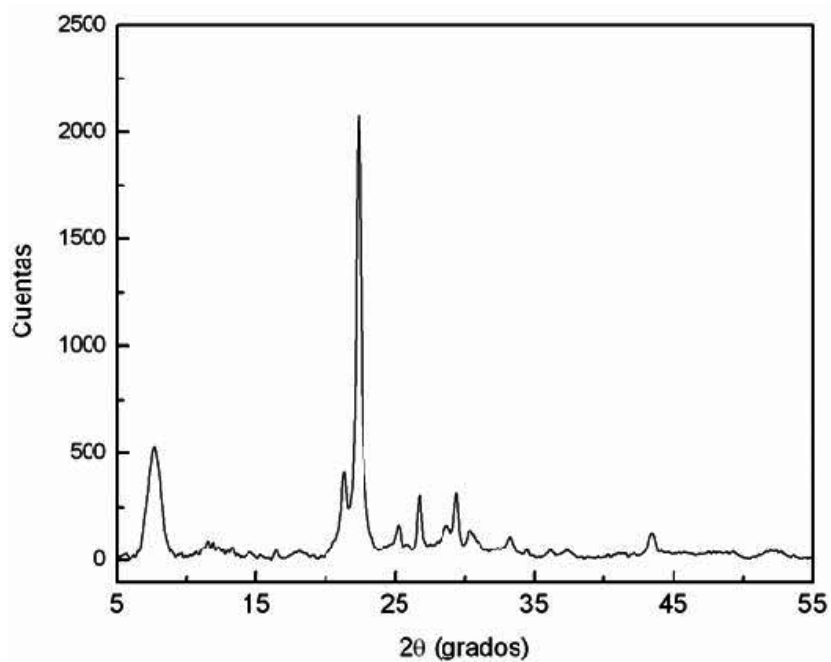


Figura 2.23 Patrón de difracción de rayos X ^[49].

2.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) utiliza electrones energéticos para visualizar la morfología de la muestra. La Figura 2.24 muestra un esquema de los componentes básicos del equipo utilizado en la técnica.

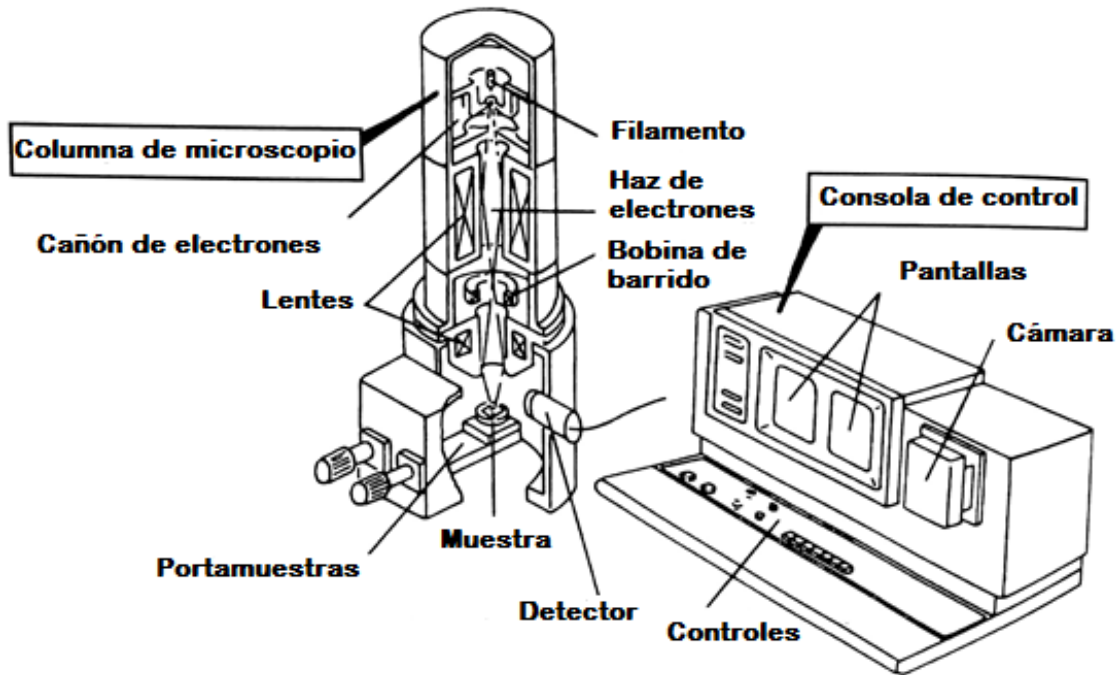


Figura 2.24 Esquema de componentes principales de un microscopio electrónico de barrido (adaptado de [50]).

El haz de electrones, producido por el cañón de electrones y direccionado por lentes electromagnéticas, sale de la columna de microscopio, entra a la cámara de la muestra y toca un punto específico de la superficie de la misma.

El haz interactúa con la muestra generando electrones retrodispersados, secundarios, rayos X y radiación catodoluminiscente, etc.

Estas señales son recolectadas por detectores y procesadas para obtener información acerca de la muestra. Para obtener mayor información de una cierta área, se realiza un barrido sobre ella, utilizando bobinas electromagnéticas, localizadas justo antes del lente objetivo [47].

En el caso de los electrones secundarios, los cuales pertenecen a los átomos que conforman la muestra, la cantidad detectada de los mismos es mayor para zonas más elevadas que en las más profundas de la muestra. Así, una imagen formada por la intensidad de la señal medida, estará directamente relacionada con la morfología de la muestra.

2.8.2.1 Espectroscopía de dispersión de energía.

Como se mencionó en la sección anterior, en el SEM se generan diversas respuestas de la interacción del haz de electrones con la muestra. La técnica de espectroscopía de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*) utiliza los rayos x generados por la muestra para determinar los elementos que la componen.

El principio básico de la técnica consiste en la colisión de un electrón incidente, también llamado primario, con un electrón de los niveles internos de un átomo de la muestra, cediéndole la energía suficiente para que dicho electrón se desligue. Esto genera un hueco, haciendo al átomo energéticamente inestable, por lo que un electrón de las capas superiores decae, se recombina con dicho hueco y, al hacer esto, libera la energía excedente como un fotón de una energía igual a la diferencia de los niveles electrónicos, característica del átomo en particular. La Figura 2.25 muestra un esquema representativo del proceso de producción de rayos X.

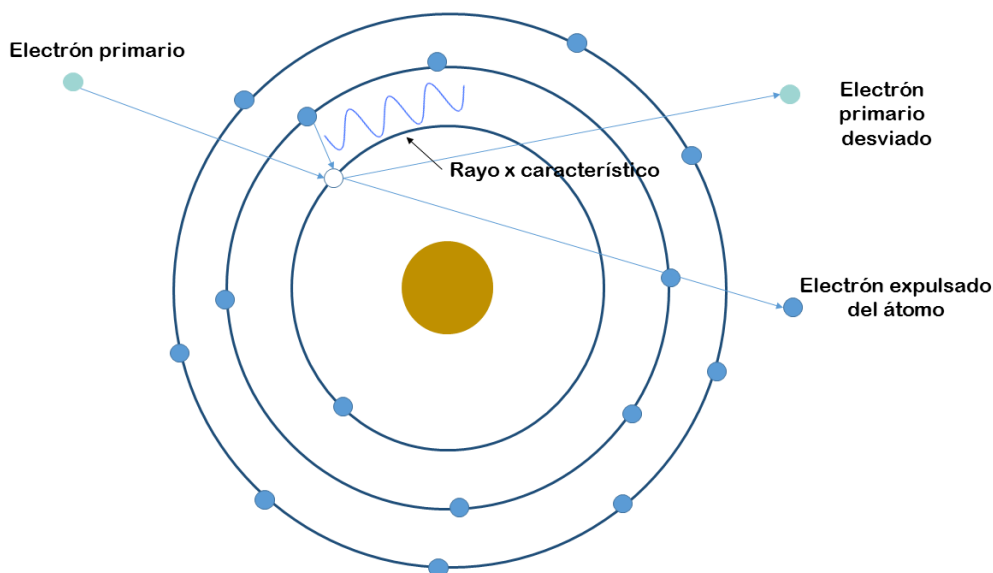


Figura 2.25 Generación de rayos X característicos (adaptado de [50]).

El detector hace un conteo de los rayos-x incidentes con lo que se puede formar un espectro de la cantidad en función de la energía de dichos rayos-x.

Así entonces, cada pico en dicho espectro estará relacionado con los rayos-x característicos de los niveles energéticos de un elemento en particular, lo que permite determinar los elementos presentes en la muestra.

EDS es una técnica cualitativa, y cuantitativa en cierto grado, ya que la intensidad de los picos es proporcional a la cantidad del elemento detectado, sin embargo las señales generadas por los elementos ligeros son difíciles de detectar.

2.8.3 Medición de histéresis ferroeléctrica.

La medición de lazos de histéresis ferroeléctrica o lazos P-E se realiza utilizando un voltaje alterno y la relación de la carga almacenada con el voltaje instantáneo. Esta medición es similar a la que se realiza en un capacitor de placas paralelas, aplicando un campo alterno y la respuesta es analizada por el circuito de la Figura 2.26. Un capacitor integrador de capacitancia C_1 es colocado en serie con la muestra, cuya capacitancia es desconocida. Cuando se aplica un voltaje en el circuito, la carga $+Q$ almacenada en C_0 es proporcional al desplazamiento dieléctrico de la muestra.

Así, debido a que en la práctica $\epsilon_0 < \epsilon$ en la ecuación 2.8, $D \cong P$. La polarización P es proporcional al cambio de la corriente que circula en la muestra, en función a un campo aplicado. Esta corriente se regula mediante la resistencia variable, R , la cual se analiza en el osciloscopio [51]. Por conveniencia, la muestra también suele ser medida a través de un divisor de voltaje.

La Figura 2.26 muestra el circuito utilizado para la medición de histéresis ferroeléctrica, conocido como Sawyer Tower.

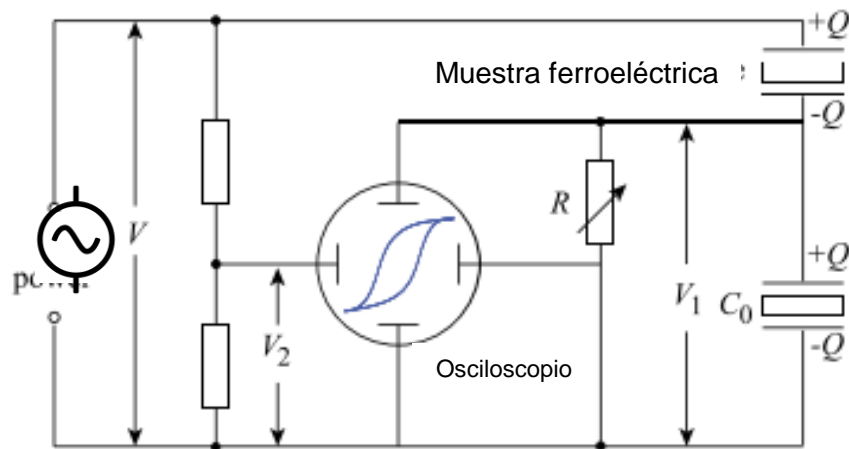


Figura 2.26 Circuito utilizado para medición de histéresis ferroeléctrica (antes circuito Sawyer y Tower) [51].

Así mismo, se ha observado que muchas cerámicas no son buenos dieléctricos ya que presentan conducción en cierto grado. Esta conducción puede ser lineal, la cual es proporcional al campo aplicado o no lineal, incrementando de manera potencial con el campo [1]. La Figura 2.27 muestra el comportamiento resistor lineal, un capacitor lineal y un ferroeléctrico.

En un resistor lineal (Fig 2.27 a), se observa un comportamiento lineal de la conducción encontrándose en fase con el campo eléctrico, resultando en una relación lineal entre ellos. El comportamiento de P vs E presenta un lazo simétrico en ambos ejes.

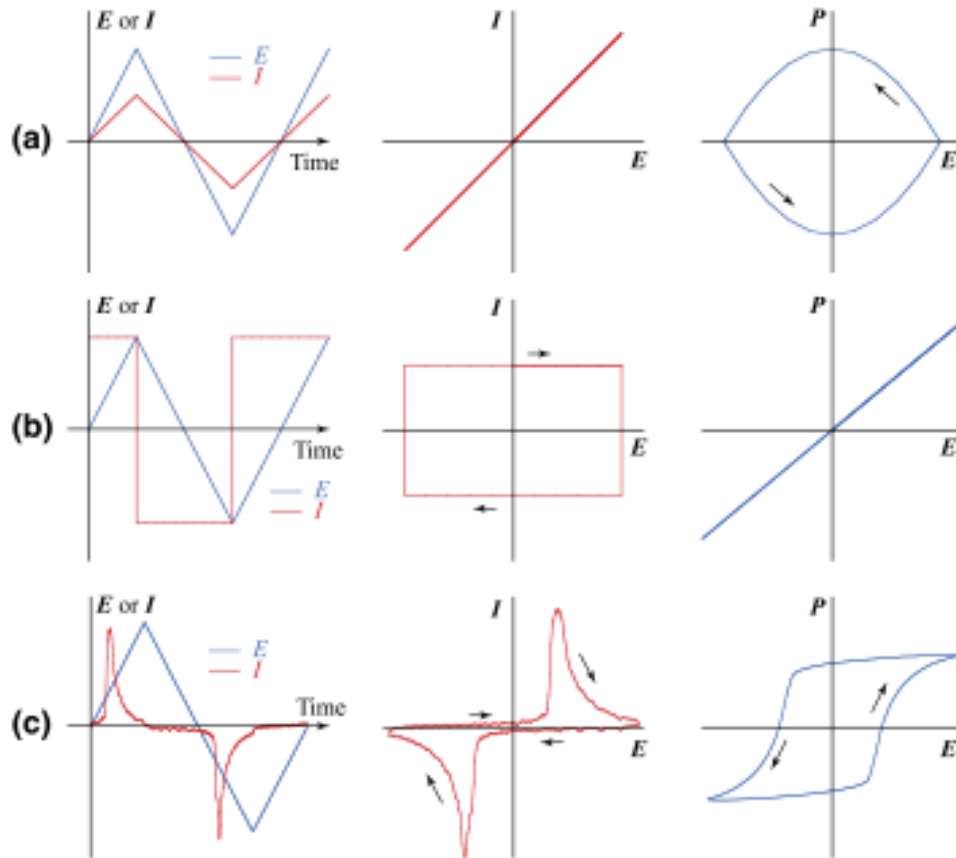


Figura 2.27 Gráficos del comportamiento típico del campo (E), corriente (I) y polarización (P) de a) un resistor lineal, b) un capacitor lineal y c) un ferroeléctrico bajo la aplicación de un campo triangular (adaptado de ^[51]).

En el caso de un capacitor lineal (Figura 2.27 b), se obtiene una I con la aplicación de un campo constante, pero cambia el sentido para una dirección inversa del campo, mostrando un lazo I vs E completamente rectangular. Obsérvese que el comportamiento de la P vs E es completamente lineal.

En contraste con los dos casos anteriores, en una muestra de un ferroeléctrico ideal se presenta un comportamiento totalmente diferente. Cuando el valor del campo incrementa, existen picos de corriente a través de la muestra. Obsérvese que el campo eléctrico relacionado con la máxima corriente es idéntico al E_c determinado en el lazo P - E . Cabe destacar que el máximo de corriente no ocurre al campo

máximo debido a que la corriente está relacionada a la inversión de dominios más que la conductividad [51].

El circuito mostrado en la Figura 2.26 funciona para muestras dieléctricas, donde, idealmente, las cargas son mayormente capacitivas y están en fase con el voltaje aplicado. Las muestras que no son ferroeléctricas presentan una línea recta en este tipo de gráfico mientras que ferroeléctrico muestra un lazo P-E, tal como se muestra en la Figura 2.26.

Así, la histéresis surge de la necesidad energética del material para invertir los dipolos metaestables durante cada ciclo de aplicación del campo. El área del lazo representa la energía disipada como calor en la muestra. Es por ello, que las mediciones experimentales se realizan a bajas frecuencias (≤ 60 ciclos/s) [1].

2.8.4 Medición de permitividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas.

Existe una variedad de métodos de medición para determinar el valor de la permitividad de un material y analizar su comportamiento en función a un cambio en la frecuencia y/o temperatura [52], [53]. No obstante, el método utilizado en este trabajo consiste en un uno de los más sencillos y asequibles: el método de placas paralelas (Fig.2.28) .

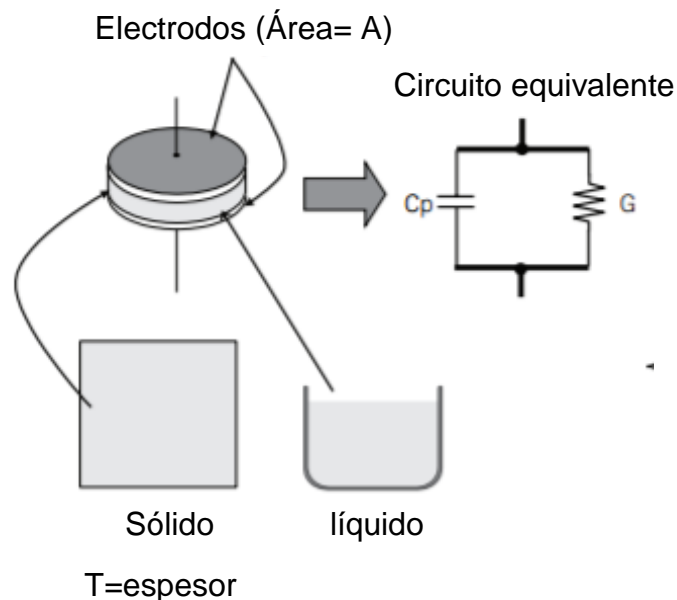


Figura 2.28 Método de placa paralelas para medición de permitividad (Adaptado de [52]).

Este método consiste en aprisionar entre dos electrodos un dieléctrico delgado para formar un capacitor. Un sistema de medición típica en este método consiste en un LCR o un analizador de impedancias conectado a los electrodos.^[52]

El voltaje que se aplica en el material es monitoreado y se mide una capacitancia asociada, dependiendo de la variación en el voltaje medido.

La capacitancia medida es utilizada, igual que las dimensiones de la muestra, para calcular ϵ_r a partir de las relaciones establecidas en las ecuaciones 2.4 y 2.9.

Este método utiliza un amplio intervalo de bajas frecuencias, $20 \text{ Hz} \leq f < 1 \text{ GHz}$, presentando una alta precisión en la medición además de que la preparación de la muestra es muy sencilla.

Normalmente, este método de medición tiene un $\pm 1\%$ de error para los valores de ϵ_r y 5% para $\tan \delta$.^[53]

Capítulo 3 Metodología.

En esta sección se abordarán los procedimientos experimentales utilizados en la elaboración de las cerámicas de KNN. Así mismo, se desglosan, de manera detallada las condiciones establecidas en cada proceso.

3.1 Síntesis por reacción en estado sólido (SSR) de polvos cerámicos de $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$.

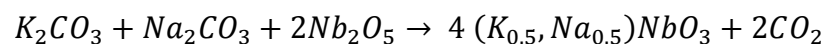
Los polvos cerámicos de KNN fueron sintetizados por el método SSR. Los precursores utilizados en dicho método se enlistan a continuación.

 K_2CO_3 (Carbonato de Potasio) Sigma Aldrich (99.0 %)

 Na_2CO_3 (Carbonato de Sodio) Sigma Aldrich (99.0 %)

 Nb_2O_5 (Óxido de Niobio) Alfa Aesar (99.9 %)

Cabe señalar que el estudio se enfocó en el exceso de K por lo tanto primero se definieron las cantidades de cada reactivo para sintetizar la cerámica sin exceso de K, es decir, se realizó el cálculo para la composición $(\text{K}_{0.5},\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. La reacción balanceada se presenta a continuación.



A partir de esta reacción se obtuvieron las cantidades de reactivo para cada cerámica, aumentando la cantidad de K_2CO_3 en un 3% y 5% para los polvos cerámicos con exceso.

La Figura 3.1 muestra un diagrama del procedimiento experimental para la obtención de polvos.

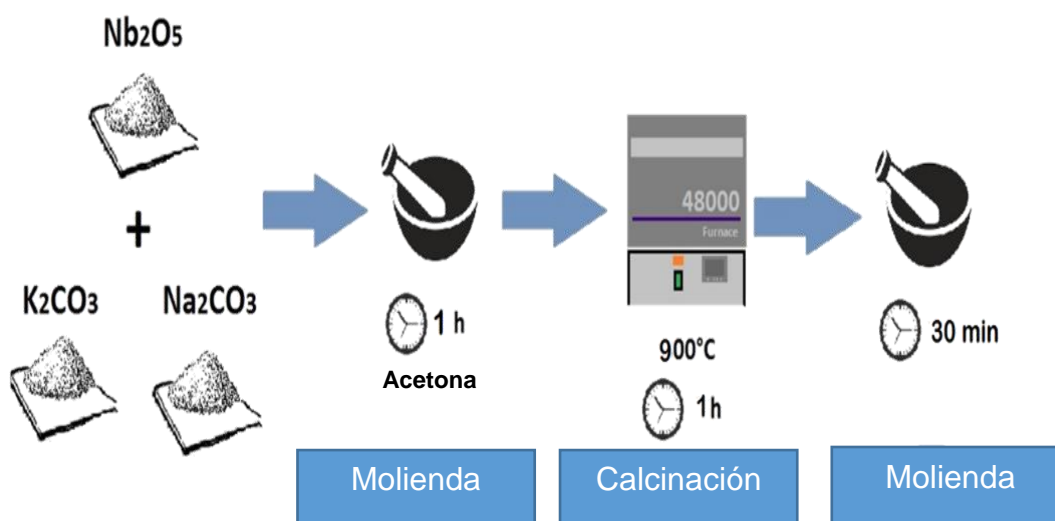


Figura 3.1 Síntesis de polvos de KNN por reacción en estado sólido.

En este caso, se utilizó la molienda húmeda en mortero y, como medio dispersante, acetona. Así mismo, la rampa de temperatura utilizada en el proceso de calcinación se muestra en la Figura 3.2.

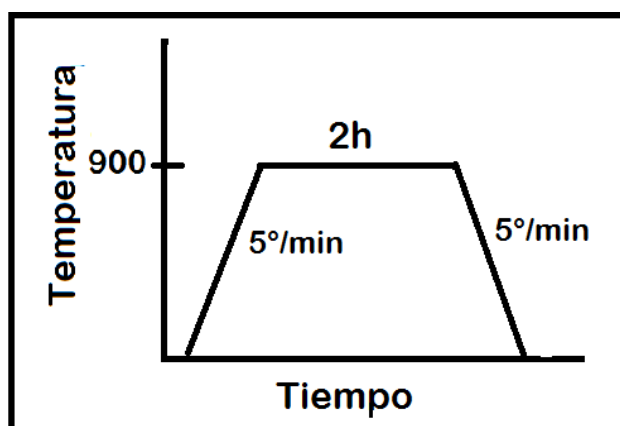


Figura 3.2 Perfil de temperatura para tratamiento térmico de los polvos cerámicos.

Los polvos obtenidos fueron caracterizados por Difracción de rayos X (XRD) en un difractor Philips X'pert MPD, y Microscopía electrónica de barrido (SEM) en conjunto con espectroscopía de dispersión de energía (EDS) en el equipo Jeol JSM-5300, ambos de la Unidad de nanocaracterización (UNAC) del CNYN-UNAM.

3.2 Sinterización de cerámicas de $(K,Na)NbO_3$

Una vez obtenidos los polvos se pesan y presan, proceso conocido como *conformado*. En este trabajo el prensado fue uniaxial llamado también de dado. La Figura 3.3 muestra las condiciones del proceso de conformado.

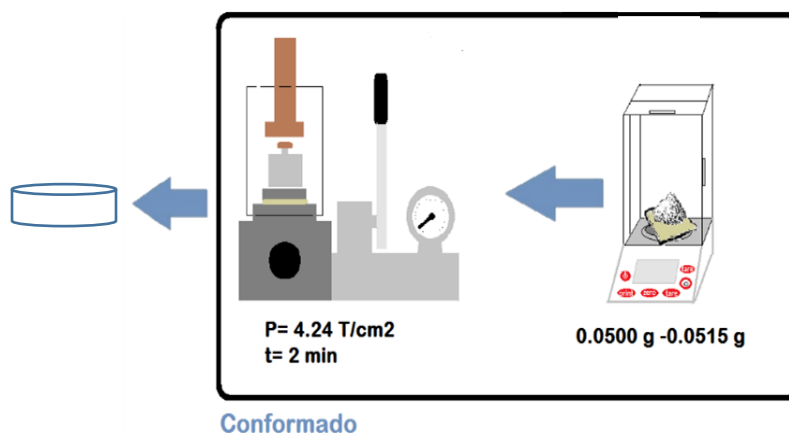


Figura 3.3 Procedimiento de conformado de los polvos sintetizados por SSR.

El polvo, pesado en una balanza analítica Ohaus AX124/E, se colocó dentro de un troquel, entre dos dados de metal. Una prensa hidráulica ejerce una presión de 4.24 T/cm^2 sobre los polvos durante 2 min. Se liberan los dados del troquel y se obtiene la pastilla prensada. En el presente trabajo se utilizaron dados de acero inoxidable de 6mm de diámetro.

Después de conformar las pastillas, éstas se sinterizaron en un horno SentroTech ST-1500C-458 a 1100°C , 1120°C y 1140°C durante 2h, con una rampa de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ/\text{min}$.

Las cerámicas obtenidas se etiquetaron en base a las condiciones de sinterización y excesos de K. A continuación en la Tabla 3.1 se muestran las condiciones de cada pastilla cerámica etiquetada.

Tabla 3.1 Condiciones de temperatura y exceso de K de las pastillas sinterizadas.

Exceso de K \ Temperatura	0%	3%	5%
1100°C	R4KNN1100C2h0%	R4KNN1100C2h3%	R4KNN1100C2h5%
1120°C	R4KNN1120C2h0%	R4KNN1120C2h3%	R4KNN1120C2h5%
1140°C	R4KNN1140C2h0%	R4KNN1140C2h3%	R4KNN1120C2h5%

3.3 Preparación de pastillas cerámicas para mediciones eléctricas.

Las pastillas sinterizadas fueron medidas con un vernier Central Forge No.939. Una vez medidas, son lijadas para que sus caras sean planas (debido a las altas temperaturas de sinterización, las pastillas se hacen convexas). Posteriormente una cara de la pastilla fue recubierta con pintura de plata para después secarla dentro de un horno Thermolyne 1400 a 150°C durante 10 minutos. El mismo procedimiento se repite para la otra cara.

Una vez seca la pintura de plata, se elevó la temperatura a 800°C y se introdujeron las pastillas durante 5 minutos.

Con ayuda de un multímetro, se midió la conductividad en la pastilla. Si el multímetro señalaba conducción, la pastilla se lijaba de los bordes para eliminar residuos de pintura en los mismos.

3.4 Medición de permitividad relativa y pérdidas dieléctricas.

Las pastillas con electrodos de plata se midieron en arreglo instrumental diseñado en el CNyN para medir permitividad relativa y pérdidas dieléctricas.

En la Figura 3.4 se muestra un esquema de la configuración instrumental, la que consta de una mufla cilíndrica pequeña, maquinada en el CNyN, adaptada a un termopar con un controlador de temperatura *Eurotherm 818P/TC*. Así mismo, se usó un LCR Hewlett Packard 4284A (20 Hz-1 MHz).

La pastilla se colocó entre los electrodos del soporte metálico (Figura 3.4 b), el cual se introduce al horno cilíndrico, de manera que el termopar se encuentre cerca de la pastilla.

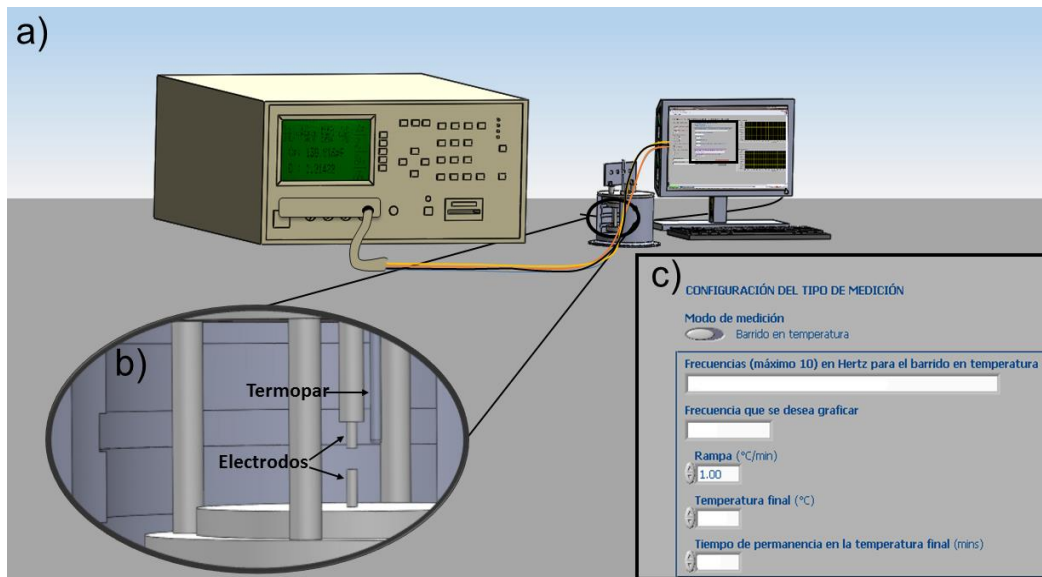


Figura 3.4 Instrumentación utilizada para la medición de permitividad y pérdidas dieléctricas vs temperatura.

El control de la temperatura y la medición de la permitividad y pérdidas se realiza mediante un programa de LabView. La ventana del programa se muestra en la Figura 3.4 c. El tipo de parámetro medido fue Capacitancia y pérdidas dieléctricas (CpD) y el modo de medición fue un barrido en temperatura. Así mismo, se ingresó la temperatura máxima, rampa de calentamiento, frecuencias en las que el programa tomó la medición y la frecuencia en la que graficó.

Las mediciones a las pastillas se realizaron utilizando los siguientes parámetros:

- 📏 Frecuencias (Hz): $1 \times 10^2, 5 \times 10^2, 1 \times 10^3, 5 \times 10^3, 1 \times 10^4, 5 \times 10^4, 1 \times 10^5, 5 \times 10^5, 1 \times 10^6$
- 📏 Frecuencia graficada(Hz): 1×10^3
- 📏 Rampa (°C/min): 1
- 📏 Temperatura final (°C): 500
- 📏 Tiempo de permanencia en la temperatura final (min): 1

3.5 Medición de histéresis ferroeléctrica.

Los ciclos de histéresis ferroeléctrica se midieron con ayuda de un histerómetro *Radiant*, un amplificador de alto voltaje *TREK 609E-6* y una fuente de alto voltaje 4KV HVI de *Radiant*. La Figura 3.5 muestra la configuración instrumental utilizada.

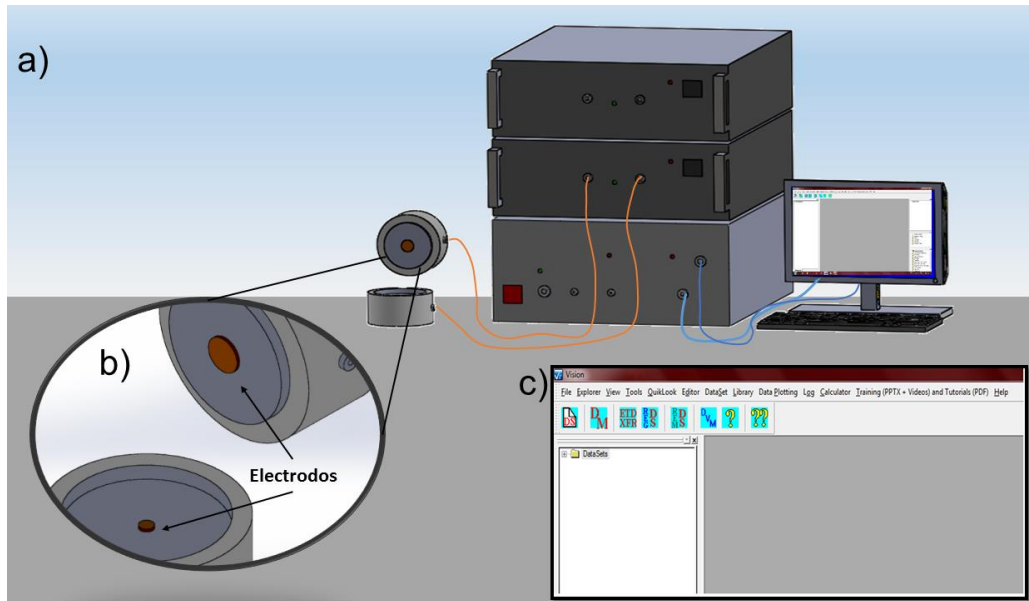


Figura 3.5 Instrumentación utilizada para medición de ciclos de histéresis ferroeléctrica.

Las pastillas se colocaron entre los electrodos de cobre del soporte de la Figura 3.5 b. Una vez cerrado el soporte, se realiza la medición con ayuda del programa *Vision* en donde se introduce el voltaje que se desee aplicar y las dimensiones de la pastilla (ver Figura 3.5 c)).

La histéresis resultante brindó los valores de polarización de saturación ($\pm P_s$) y remanente ($\pm P_r$), y voltaje ($\pm V_c$) y campo (E_c) coercitivos para cada voltaje máximo aplicado.

Capítulo 4 Resultados

En este capítulo se analizarán las cerámicas de $(K,Na)NbO_3$ elaboradas a distintas temperaturas, con y sin exceso de potasio. Dichas caracterizaciones se dividieron en tres categorías: estructural y morfológica, de composición y dieléctrico-ferroeléctrica. La Figura 4.1 muestra la clasificación de las técnicas de caracterización utilizadas.

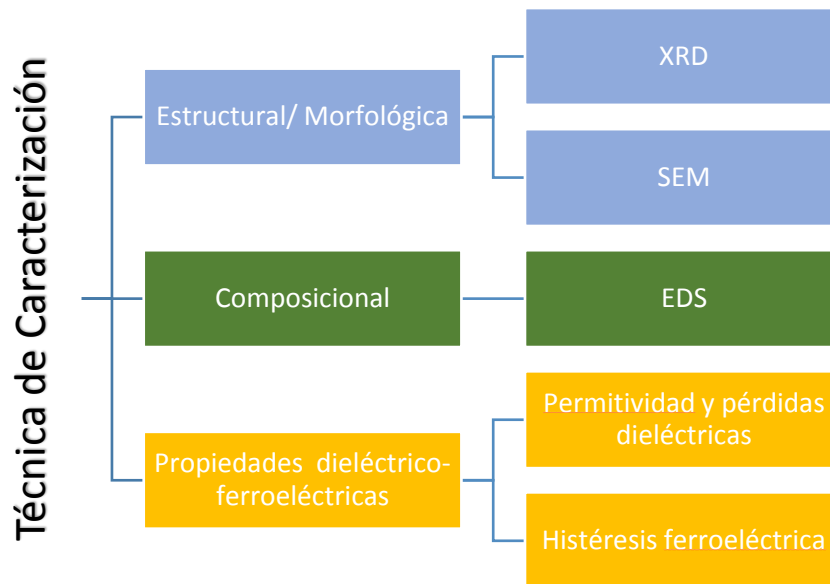


Figura 4.1 Clasificación de técnicas de caracterización realizadas.

4.1 Análisis Estructural, Morfológico y Composicional

4.1.1 Polvos de KNN

Análisis de Difracción de Rayos X

El polvo obtenido por SSR calcinado a 900°C, fue analizado mediante difracción de rayos X. La Figura 4.2 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras con exceso de 0%, 3% y 5% de K. En ellos se observa que la fase cristalina es la monoclinica ligeramente distorsionada del KNN, indizada con la carta cristalográfica ICCD 061-0315. Se presenta además una fase secundaria que coincide con la de $K_2Nb_3O_{21}$ de la carta PDF 00-031-1060, la que comúnmente aparece a esta temperatura ^[11].

Para el 3% y 5% de exceso de K, los picos del KNN se definen más, lo que se aprecia mejor en la amplificación de la Figura 4.2b para los planos (100) y (010). En la Figura 4.2c también se amplificaron otros picos para su mejor observación.

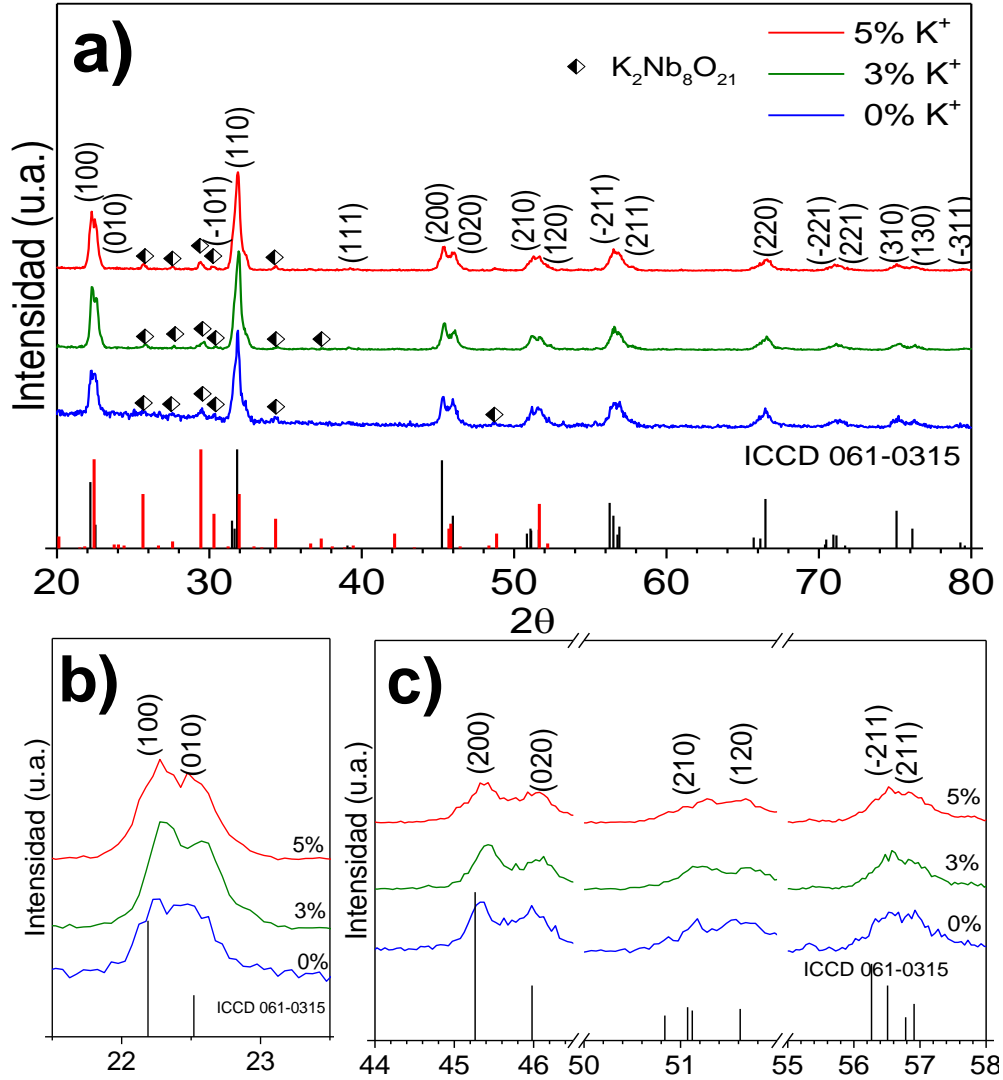


Figura 4.2 a) Difractogramas de polvos calcinados a 900°C y b) y c) ampliaciones de los mismos.

Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías de los polvos con exceso de K se presentan en la Figura 4.2. En ellas se observa que sin exceso de K, existen cúmulos de granos pequeños en forma de hojuela (ver Fig. 4.3 a y b); cuando se usa un 3% de K, aparecen granos alargados con facetas mejor definidas (Fig 4.3 c y d); mientras que con un 5% de la definición de las facetas se aminora (Fig. 4.3 e y f). Aunque se ha reportado en la literatura que el exceso conjunto de K₂CO₃ y Na₂CO₃ promueve la formación de una fase líquida que da lugar a granos de mayor tamaño con una estructura rectangular definida [12], en este caso no fue así porque sólo se agregó K₂CO₃, el que tiene un punto de fusión mayor que el del Na₂CO₃.

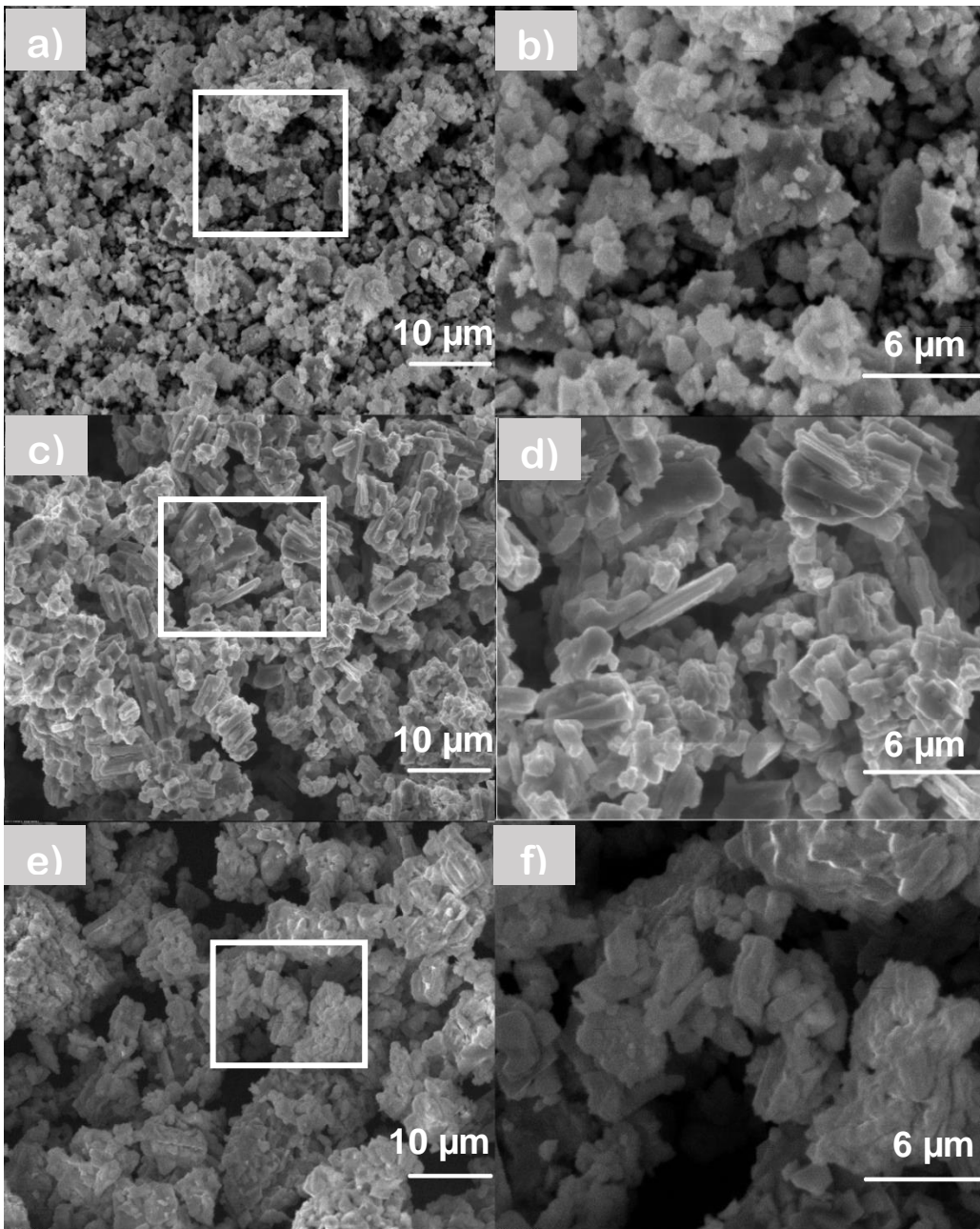


Figura 4.3 Micrografías de SEM de los polvos cerámicos de KNN obtenidos por SSR con a) 0%, c) 3% y e) 5% de exceso de K; así mismo, se muestran las micrografía con mayor magnificación de las zonas encerradas en el recuadro siendo b) 0%, d) 3% y f) 5% de exceso.

4.1.2 Cerámicos sinterizados a 1100 °C.

Análisis de Difracción de Rayos X

Los difractogramas de las pastillas sinterizadas a 1100°C durante 2h se muestran en la figura 4.4. La fase cristalina es una monoclinica, pero está tan ligeramente distorsionada que suele tomarse como una ortorrómbica *tipo-2*, esto para distinguirla de la ortorrómbica *tipo-1*, indicadas en el diagrama de fases de la Figura 2.11 como F_{O2} y F_{O1} . La fase encontrada coincide con la reportada en la literatura para la composición $(K_{0.5}, Na_{0.5})NbO_3$ [6], [54].

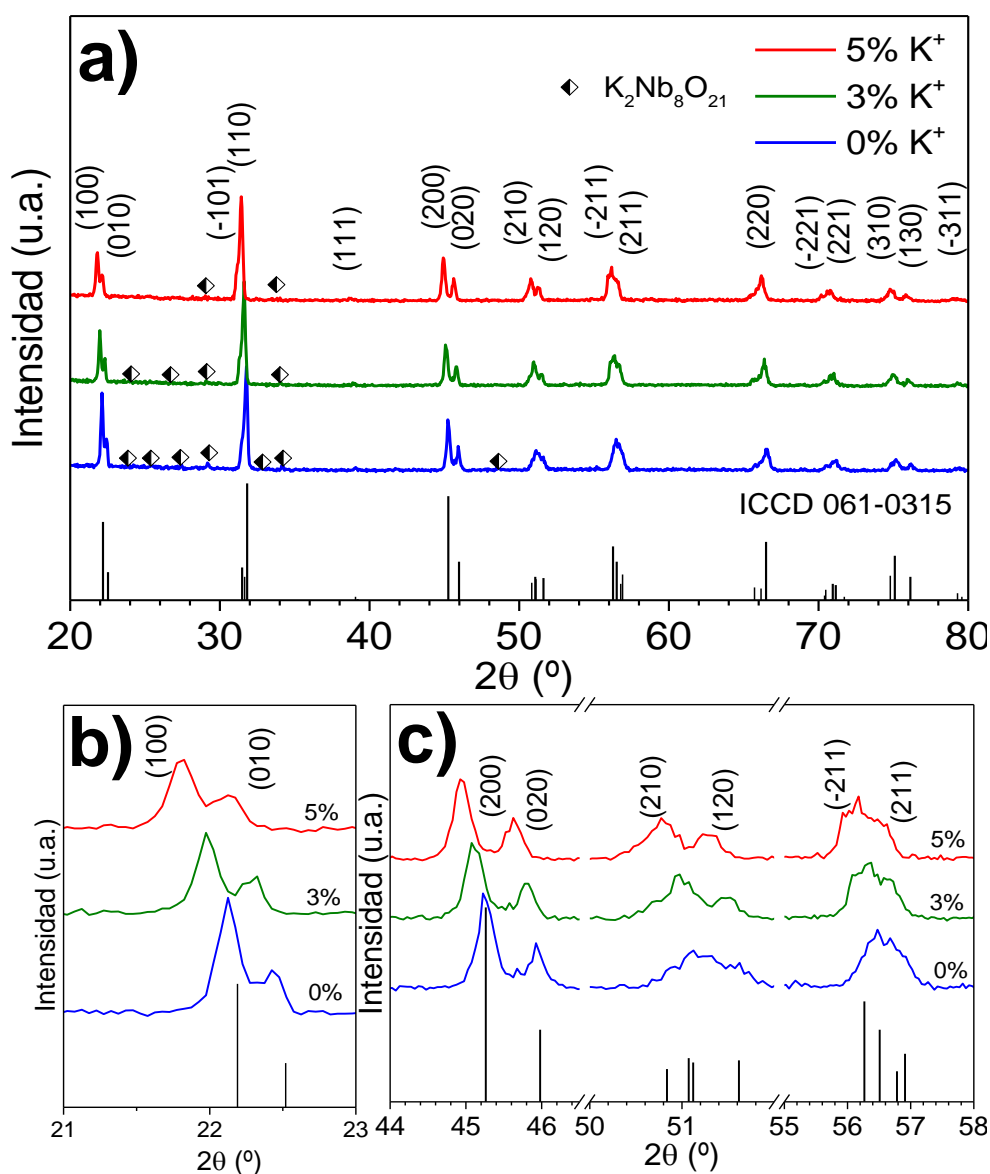


Figura 4.4 a) Difractogramas de pastillas sinterizadas a 1100°C durante 2h y b) y c) ampliaciones de los mismos.

Los picos cuyos dobletes se encuentran mejor definidos, como los correspondientes a los planos (210) y (120) de la Figura 4.4c, corresponden a las pastillas en las que se añadieron excesos de K^+ .

La pastilla sin exceso de K^+ presenta fases secundarias, identificadas también en los polvos calcinados, las que se reducen con el aumento en la concentración de K^+ .

Conforme aumenta el exceso de K^+ los picos se desplazan a ángulos de 2θ menores, como se aprecia en las figuras 4.4 b y c, lo que implica un aumento en los parámetros de red, indicando que el K^+ , que es un ion más grande que el Na, se está incorporando a la estructura.

Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y cálculo de densidades.

Las micrografías de la Figura 4.5 presentan la morfología de la superficie y la sección transversal de las cerámicas sinterizadas a 1100°C. Por estar mejor definido el contorno en las micrografías de superficie, se midieron ahí los granos mediante el *programa* de libre acceso *ImageJ*, los histogramas correspondientes se aprecian en la Figura 4.6.

En todos los casos los granos tienen una forma rectangular (Fig. 4.5). El tamaño promedio de los mismos, calculado con la información de la Fig. 4.6, es de 1.48 μm con una desviación estándar, σ , de 0.68 μm para la pastilla sin exceso de K^+ . La pastilla con 3% de exceso presenta un tamaño promedio de grano de 2 μm y $\sigma = 0.73 \mu\text{m}$; y en la de 5% de exceso, es de 1.56 μm con $\sigma = 0.66 \mu\text{m}$.

Los valores de las densidades se calcularon mediante el método de Arquímedes y se comparan con la densidad teórica para una composición de $(K_{0.5}, Na_{0.5})NbO_3$, la cual es 4.517 g/cm^3 [55].

Las densidades, al igual que el tamaño de grano promedio tomando en cuenta la desviación estándar, son muy parecidas, siendo ligeramente mayor la de 3% de exceso de K (ver Fig.4.7), la que posee también el tamaño de grano mayor y distribución más amplia (ver Fig. 4.6).

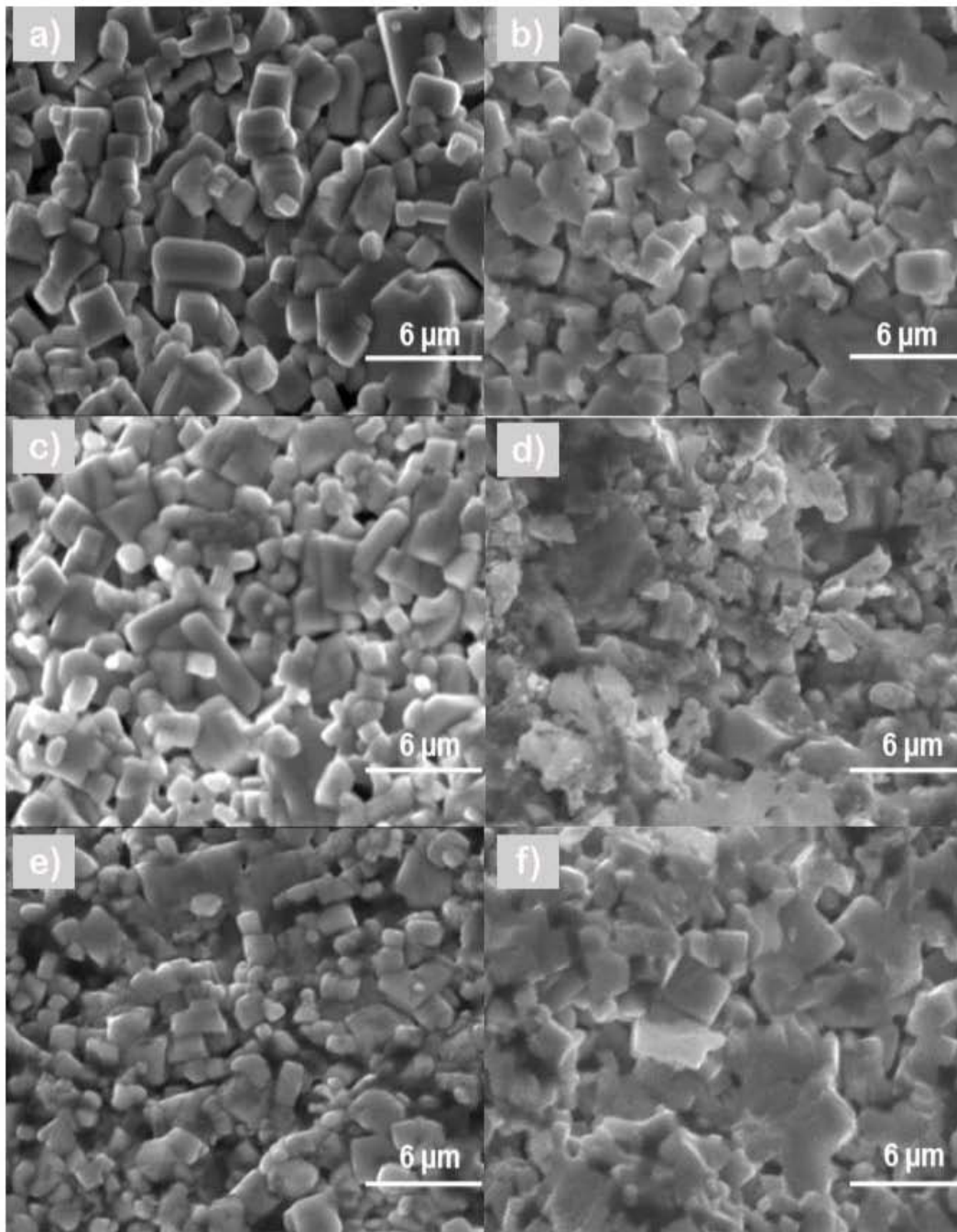


Figura 4.5 Micrografías de SEM de la superficie de las cerámicas de KNN sinterizadas a 1100°C con a) 0%, c)3% y e) 5% de exceso de K., Así mismo, se muestran micrografías de la sección transversal de las cerámicas con b) 0%, d) 3% y f) 5% de exceso de K.

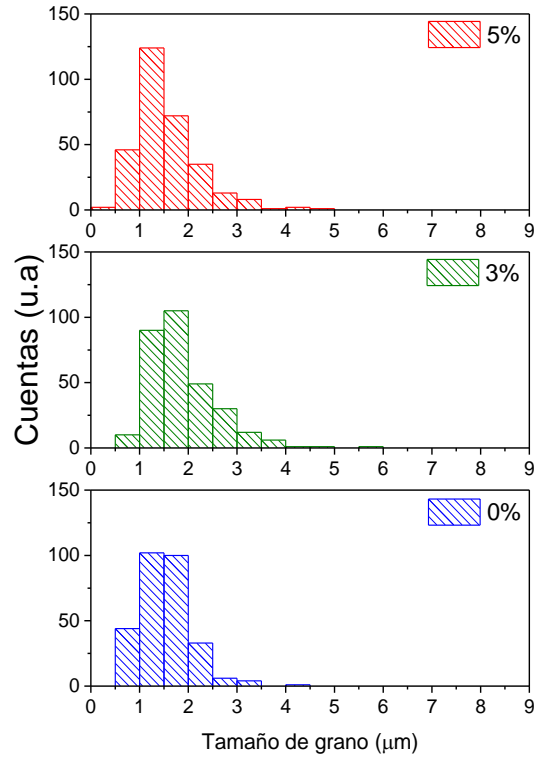


Figura 4.6 Tamaños de grano de las muestras sinterizadas a 1100°C.

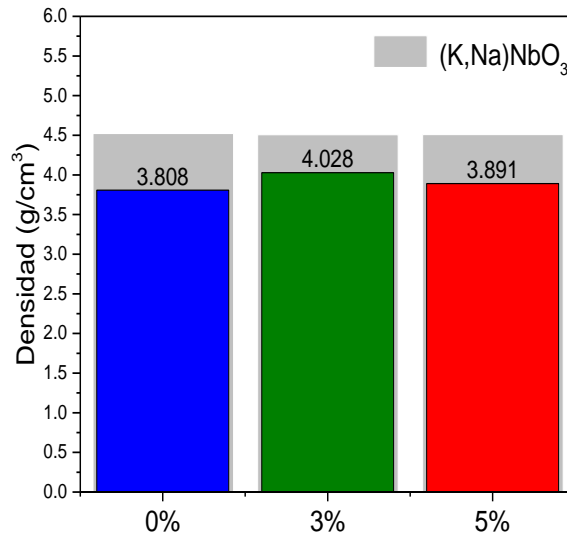


Figura 4.7 Densidades de las muestras sinterizadas a 1100°C, comparadas con la densidad teórica del KNN. .

Análisis de Espectroscopía de dispersión de energía

Los espectros de EDS de la Figura 4.8 señalan que solo existen los elementos esperados para el KNN, más Al y C que surgen del porta muestras y cintas adhesivas usada para sujetar las mismas.

En la composición estequiométrica del KNN, *i.e.* $(K_{0.5},Na_{0.5})NbO_3$ se tiene un 10% de K, otro 10% de Na, el Nb está presente en un 20%, y 60% se tiene de O. Tales porcentajes, dentro de un error del 2% de la técnica, se cumplen para el Nb y el O, lo que se observa en la gráfica de la figura 4.8d. En cambio el K está por encima de lo esperado y crece, pero solo ligeramente, en comparación con el exceso que fue agregado; mientras que el Na está en lo esperado o por debajo.

Así entonces, se incorpora más K que Na en la estructura, y la incorporación es mayor a medida que se incrementa la cantidad agregada de dicho elemento, lo que es congruente con los resultados de XRD arriba descritos (Fig. 4.4), que indicaban un aumento en los parámetros de red con el exceso de K. También puede deducirse que del exceso agregado de K, solo se incorpora en la estructura en una cantidad limitada.

Cabe mencionar que los espectros mostrados fueron tomados en la sección transversal de las cerámicas debido a que en la superficie podría volatilizarse más K.

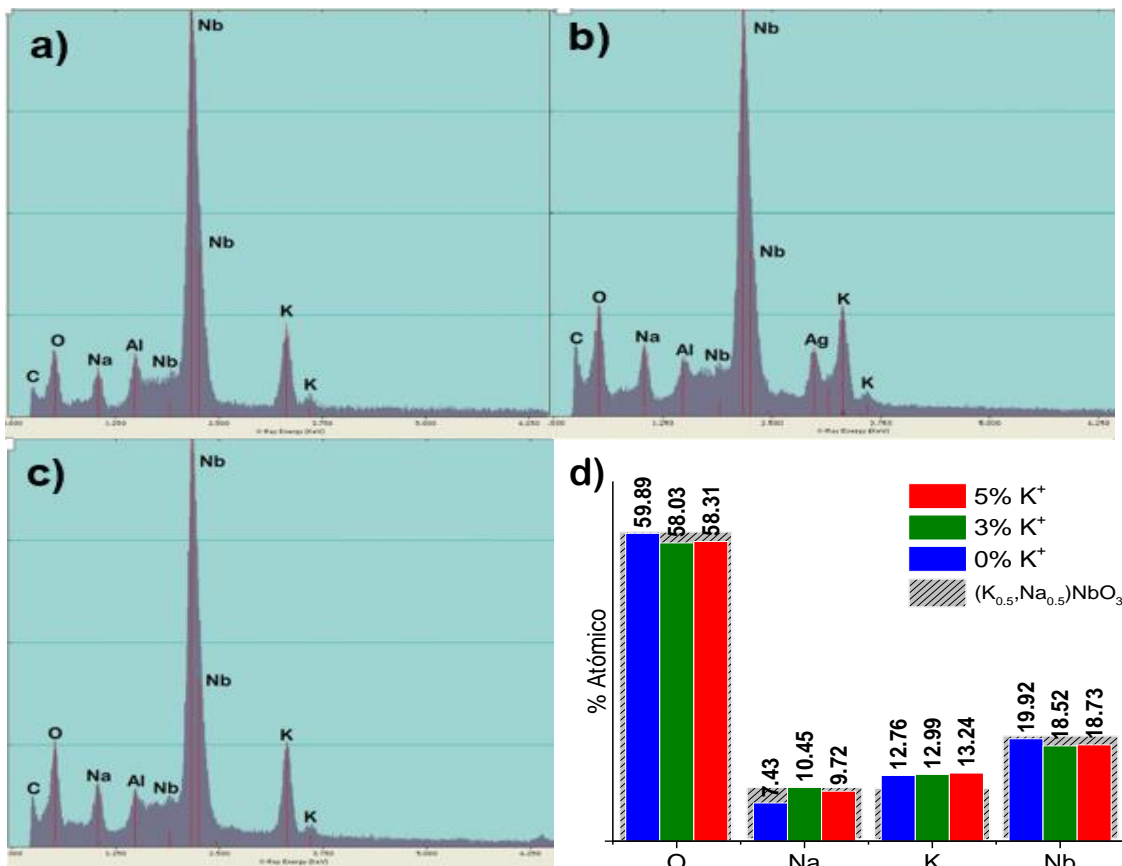


Figura 4.8 EDS de las cerámicas con a) 0%, b) 3% y c) 5% de exceso de K sinterizadas a 1100°C, los porcentajes atómicos obtenidos en los espectros se grafican en d).

4.1.3 Cerámicos sinterizados a 1120 °C

Análisis de difracción de rayos X.

Los difractogramas de las pastillas sinterizadas a 1120 °C durante 2h presentan la fase ortorrómbica del KNN ya indicada, y fases secundarias que se reducen conforme se aumenta el exceso de K (ver Figura 4.9)

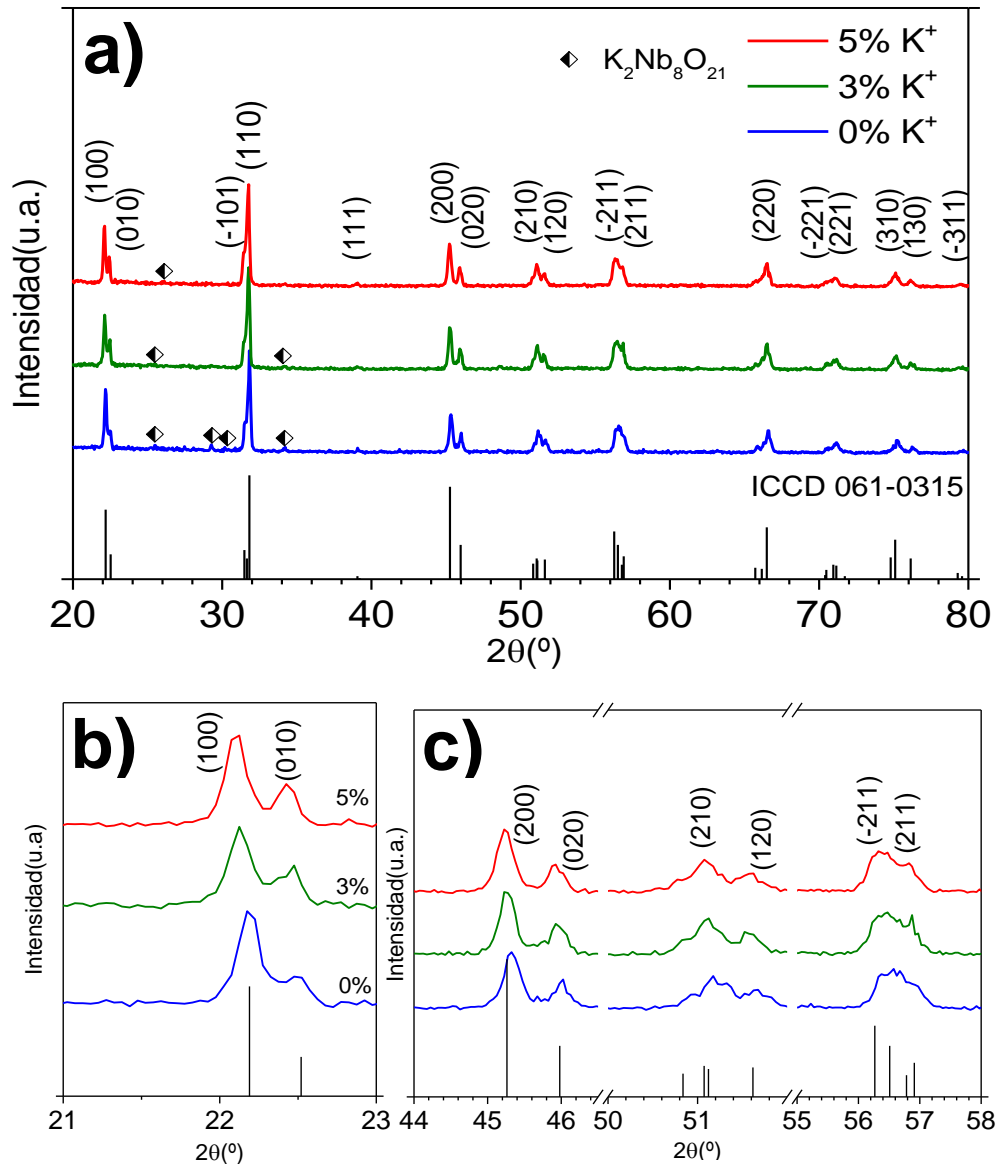


Figura 4.9 a) Difractogramas de pastillas sinterizadas a 1120°C durante 2h y b) y c) ampliaciones de los mismos.

La definición de dobletes y picos en los difractogramas aumenta conforme al exceso de K^+ , lo que se observa por ejemplo, en el pico (010) amplificado en la Figura 4.9b o en las otras ampliaciones de la Figura 4.9c. Este aumento en la definición de los picos de difracción de XRD muestra indicios de una mejor cristalinidad.

Así mismo, se observa un corrimiento de los picos a menores valores de 2θ (ver figuras 4.9 b y c) provocado por el exceso de K^+ , aunque éste no es tan drástico como es el caso de las pastillas sinterizadas a 1100°C .

Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y cálculo de densidades.

Los granos observados, tal como se aprecia en la Figura 4.10, son rectangulares.

Los histogramas del tamaño de grano se encuentran en la Figura 4.11. El tamaño de grano promedio es de $2.29\ \mu\text{m}$, $\sigma=0.85\ \mu\text{m}$; 2.18 , $\sigma=1.24\ \mu\text{m}$; y 3.75 $\sigma=1.78\ \mu\text{m}$, para el 0, 3 y 5% de exceso de K, respectivamente. Aunque para el 3% el tamaño promedio es ligeramente menor que sin exceso K, la desviación estándar es mayor, por lo que hay granos más grandes en la del 3% de exceso de K, lo que incrementa aún más si el exceso de K aumenta al 5%.

Las densidades de las pastillas sinterizadas a 1120°C se encuentran graficadas en la Figura 4.12. La de mayor densidad, como se esperaba, corresponde a la de mayor tamaño de grano y ancho de distribución, lo que permite acomodar los granos pequeños entre los grandes, la que además tiene el mayor exceso de K, el 5%.

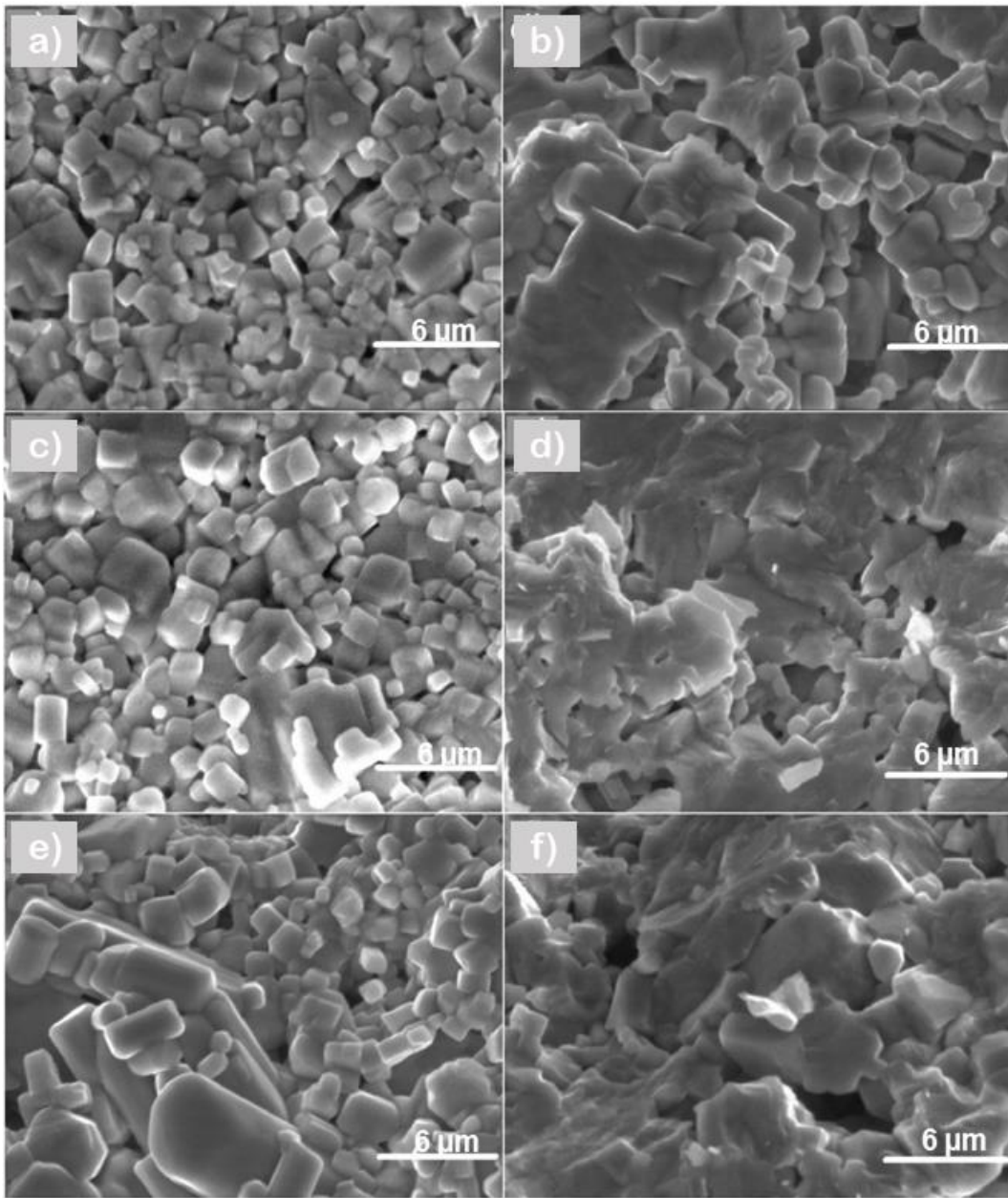


Figura 4.10 Micrografías de la superficie de las cerámicas de KNN sinterizadas a 1120°C con a) 0%, c) 3% y e) 5% de exceso de K. Así mismo, se muestran micrografías de la sección transversal de las cerámicas con b) 0%, d) 3% y f) 5% de exceso de K.

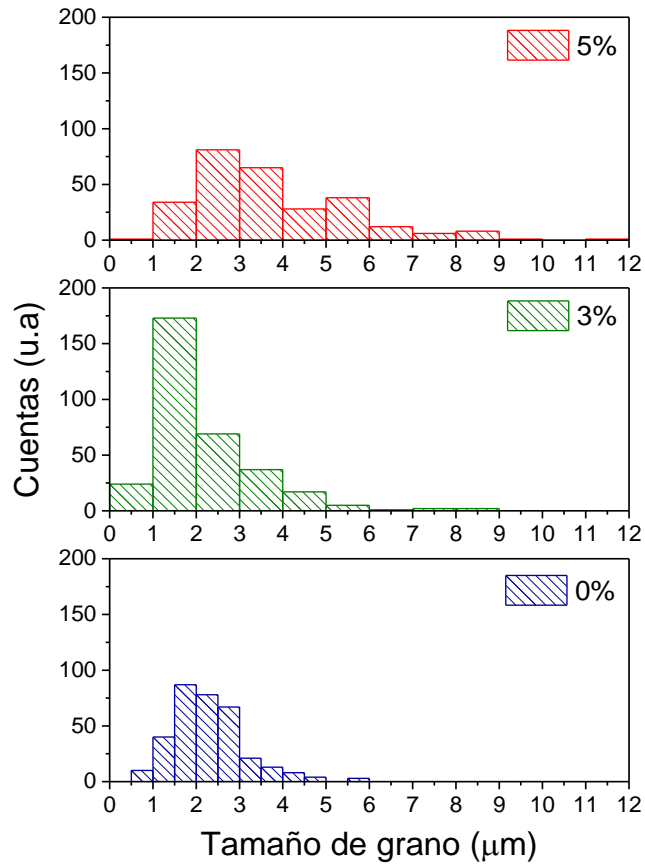


Figura 4.11 Histogramas de tamaño de grano de las muestras sinterizadas a 1120°C.

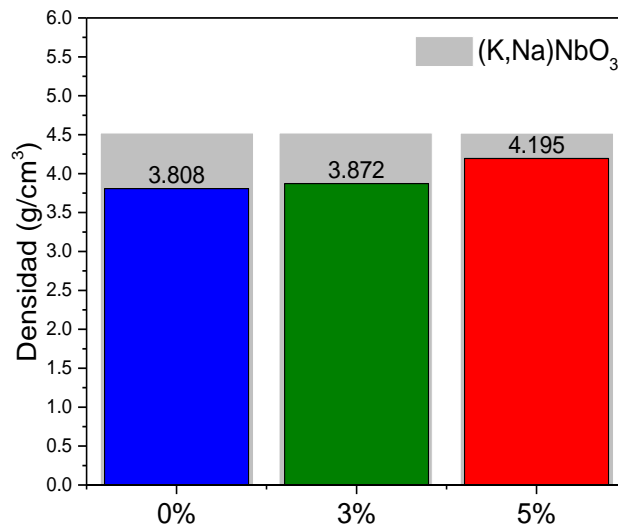


Figura 4.12 Densidades de las pastillas sinterizadas a 1120°C, comparadas con la densidad teórica del KNN.

Análisis de Espectroscopía de dispersión de energía

La Figura 4.13 muestra los espectros obtenidos por EDS de las cerámicas sinterizadas a 1120°C con 0%, 3% y 5% de exceso de K.

El porcentaje de Nb y O coincide con el esperado, y aunque para un exceso de 3% de K la relación $\frac{K}{Na} = 1.30$, para el 0 y 5% de exceso de K se tiene que $\frac{K}{Na} = 1.04$ y $\frac{K}{Na} = 1.10$, respectivamente, valores muy cercanos a 1, por lo que se puede decir que la estequiometría buscada se alcanza en esta condición de temperatura aunque, como se verá enseguida, una mayor temperatura mejorará la cristalinidad.

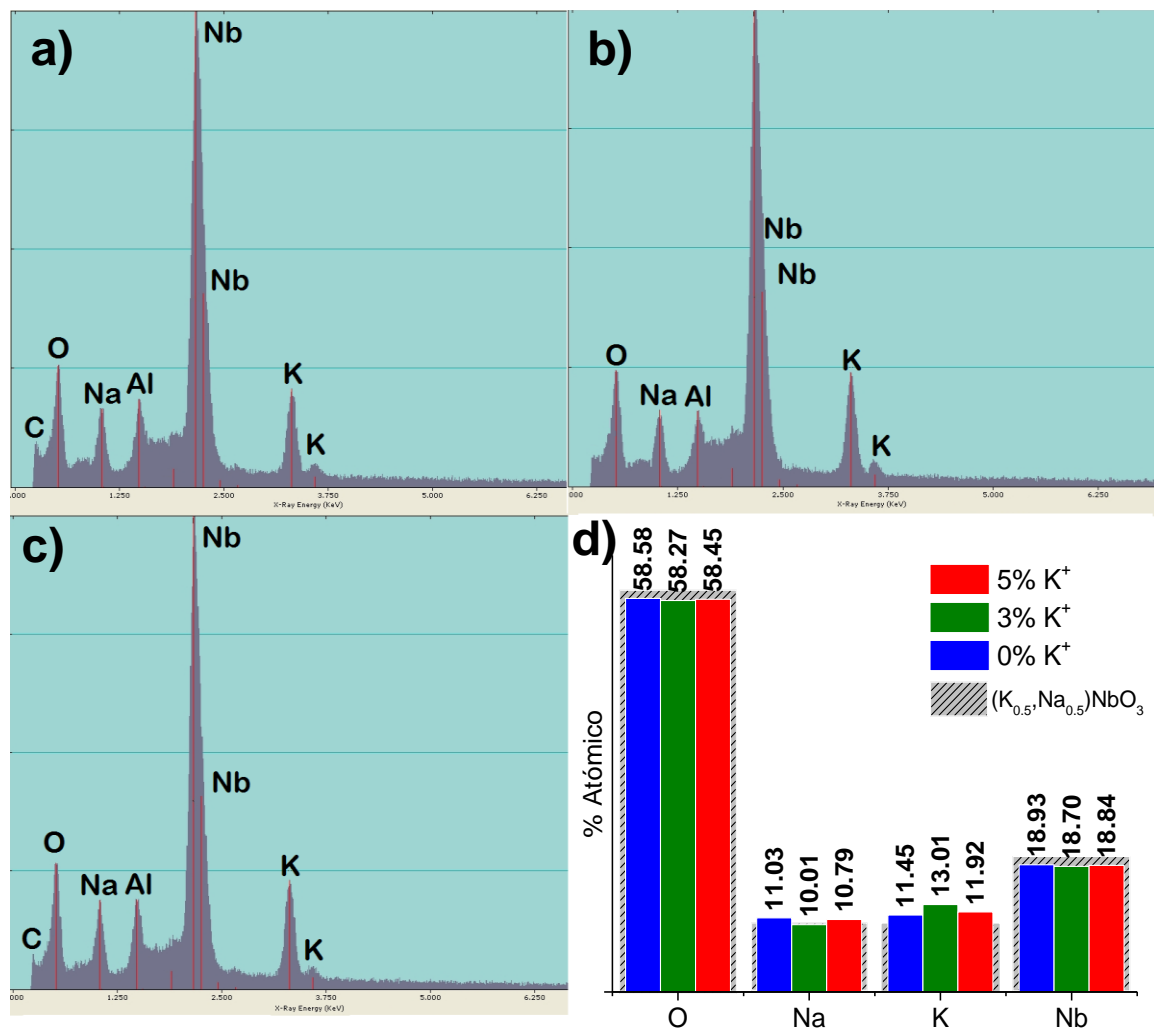


Figura 4.13 Espectros de dispersión de energía de las cerámicas con a) 0%, b) 3% y c) 5% de exceso de K, los porcentajes atómicos obtenidos en los espectros se grafican en d).

4.1.4 Cerámicos sinterizados a 1140 °C.

Análisis de Difracción de Rayos X

Los difractogramas correspondientes a las pastillas sinterizadas a 1140°C durante 2 h se muestran en la Figura 4.14.

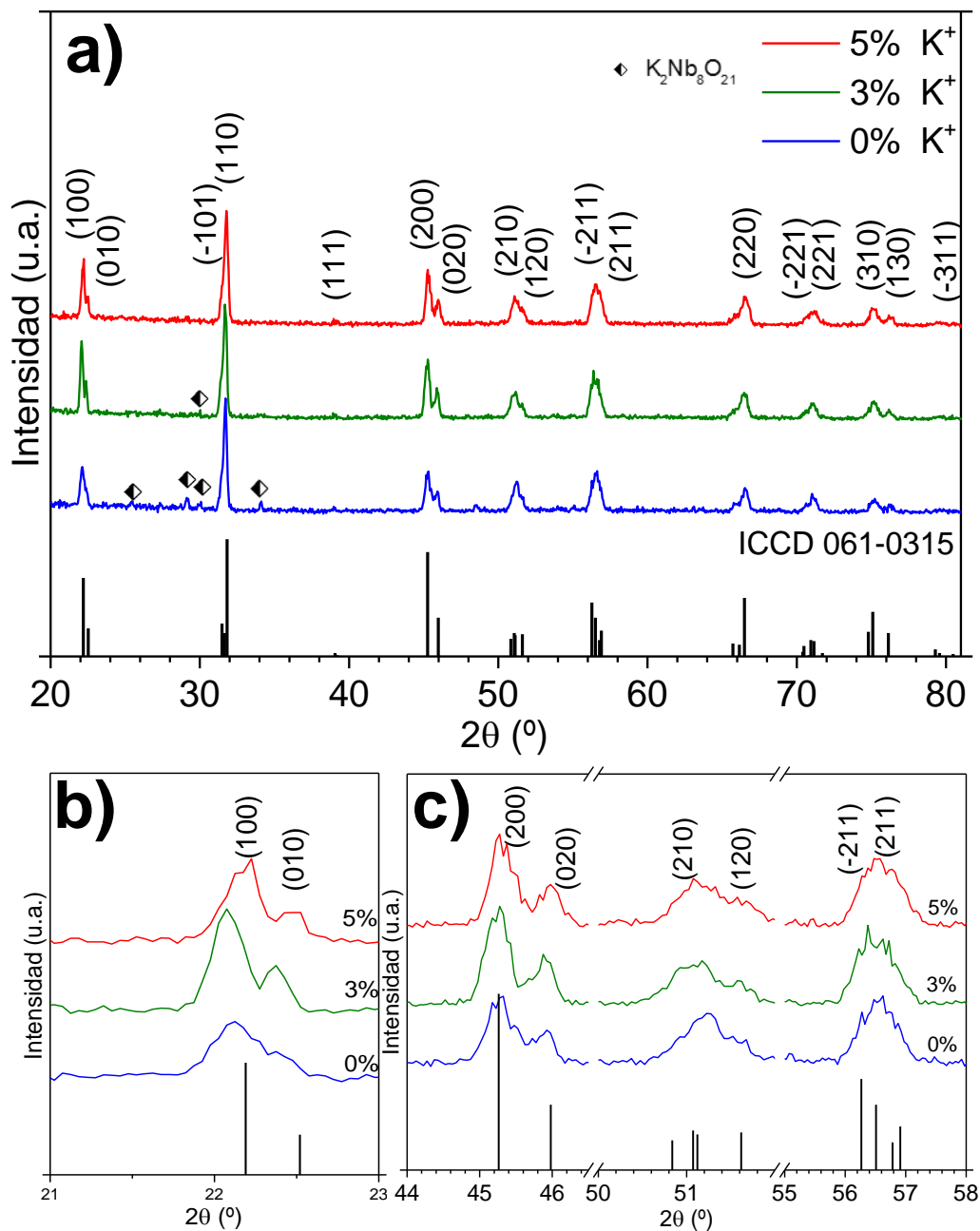


Figura 4.14 a) Difractogramas de pastillas sinterizadas a 1140°C durante 2h y b) y c) ampliación de los mismos.

Cuando no se tiene exceso de K^+ los picos son anchos, resultado de tener cristales pequeños, están poco definidos, y su intensidad es baja, lo que se observa particularmente para los picos (100) y (010) en la Figura 4.14b, por lo que la cristalinidad es pobre. Con el 3% de exceso de K^+ se definen bien los picos (ver Fig. 4.14b) y la intensidad aumenta, indicativo de una mejor cristalinidad; así mismo, se observa un ligero corrimiento de estos picos a menores ángulos como en el caso de la temperatura anterior, señalando entonces un aumento de los parámetros de red.

Con el 5% de exceso de K, nuevamente la intensidad de los picos (100) y (010) vuelve a disminuir y se presenta un corrimiento a ángulos mayores, sugiriendo que la cristalinidad disminuye.

Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías de las cerámicas sinterizadas a 1140°C muestran un incremento en el tamaño de grano conforme el exceso de K aumenta, tal como se aprecia en la Figura 4.15.

No obstante, en 5% de exceso, se observa que hubo granos fundidos (Fig.4.15 e).

Aunque se ha reportado que el exceso de K induce un desplazamiento a la zona de coexistencia entre la fase sólida y una líquida a 1140°C (ver diagrama de fase en la Figura 2.10), haciendo que la fase líquida promueva una mejor cristalización [10], [12], quizá en este caso la temperatura ya fue muy grande, o la rampa de enfriamiento no fue lo suficientemente lenta, como para permitir una buena recristalización, lo que se reflejó justamente en resultados de XRD recién descritos.

Además, en la muestra sin exceso de K (Figura 4.15 a), se tienen granos pequeños, de 2.15 μm en promedio con una desviación estándar de 0.93 μm (Figura 4.16), cuya forma cúbica no está bien definida, lo que es congruente con los resultados de XRD de la Figura 4.14.

Por otro lado, con 3% de exceso de K^+ los granos son los más grandes obtenidos en este trabajo (ver Figura 4.13b) y presentan formas rectangulares. El tamaño de grano promedio de la cerámica con 3% de exceso es de 5.91 μm con una desviación estándar de 2.57 μm (ver Figura 4.16). Sin embargo la distribución se aprecia separada alrededor de dos tamaños de grano principales, de entre 3.50 μm y 6.50 μm , lo que se observa también en la Figura 4.15c.

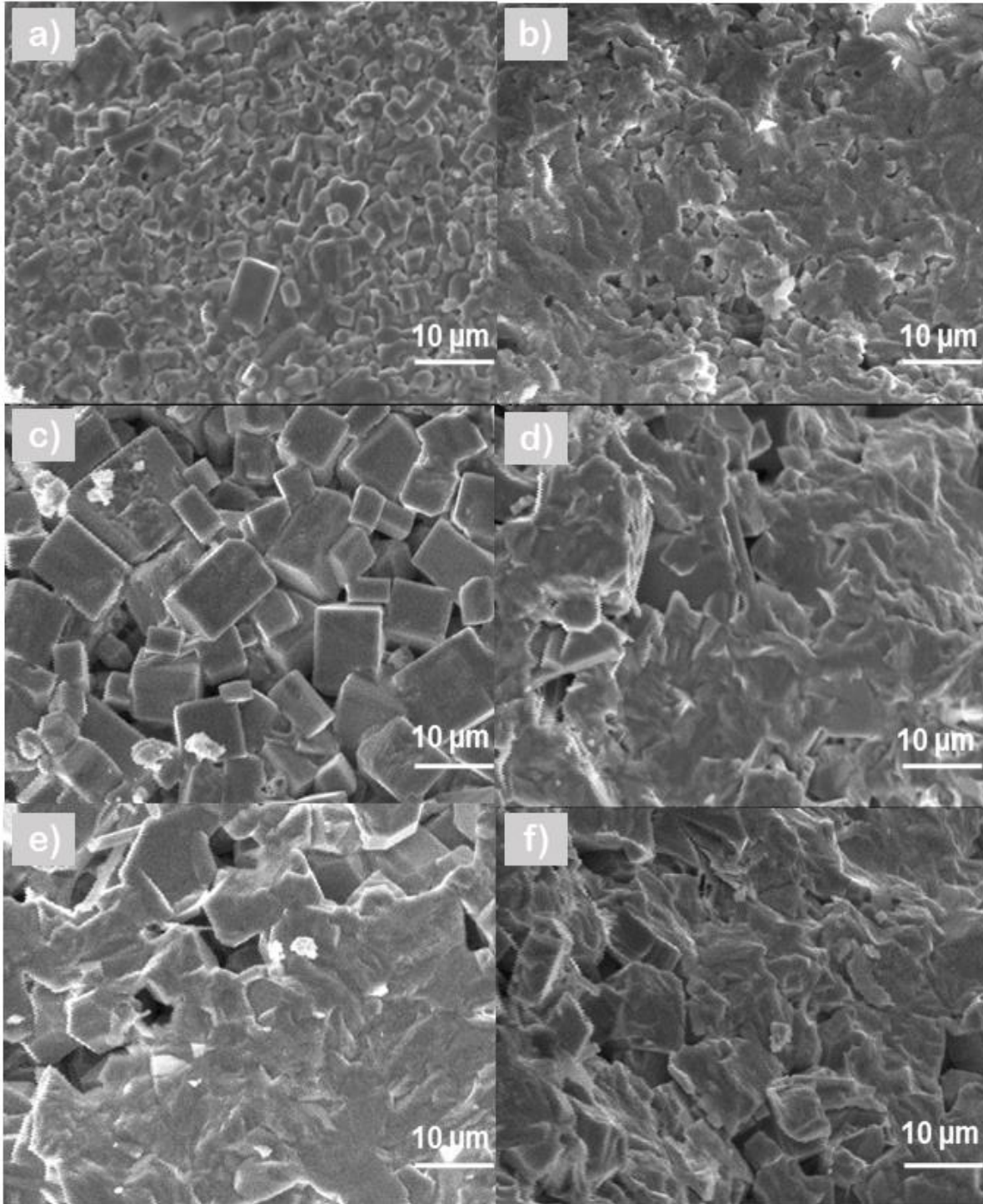


Figura 4.15 Micrografías de la superficie de las cerámicas de KNN sinterizadas a 1140°C por SSR con a) 0%, c) 3% y e) 5% de exceso de K. Así mismo, se muestran micrografías de la sección transversal de las cerámicas con b) 0%, d) 3% y f) 5% de exceso d.

Debido a la dificultad para encontrar granos definidos en la muestra con 5% de exceso, no fue posible contabilizar el tamaño de grano. No obstante, los patrones de difracción (Fig 4.14 b y c) señalan que los tamaños de grano decrecen al presentar picos de difracción más anchos que los de la muestra con 3% de exceso.

Así mismo, las medidas de densidad (Figura 4.17) indican que la pastilla con mejor densificación corresponde a la del 3% de exceso. El incremento de densidad concuerda con el incremento de tamaño de grano de las pastillas. Por otro lado, se observa que la densificación de la pastilla con 5% de exceso decrece en relación con las otras dos.

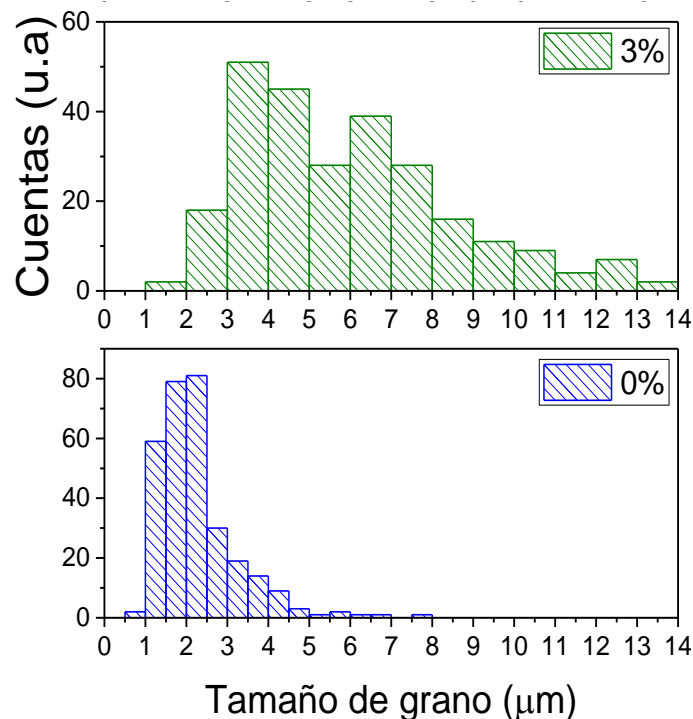


Figura 4.16 Distribución de tamaños de grano de las muestras sinterizadas a 1140°C.

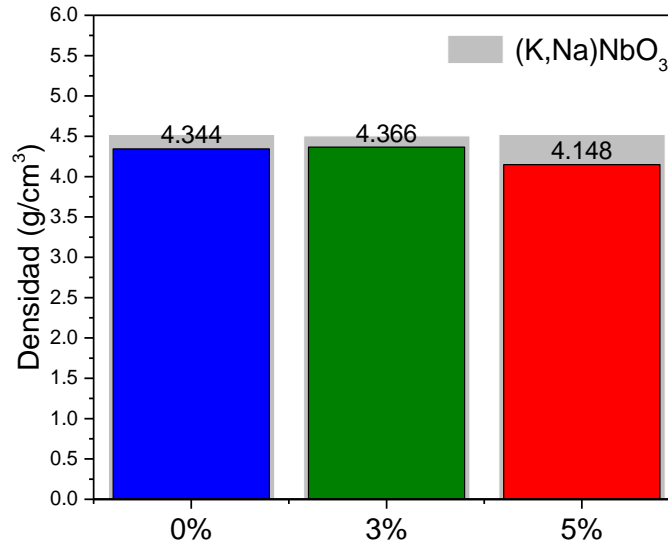


Figura 4.17 Densidades de las muestras sinterizadas a 1140°C, comparadas con la densidad teórica del KNN.

Análisis de Espectroscopía de Dispersión de Energía

La Figura 4.18 muestra los espectros por EDS de las pastillas sinterizadas a 1140°C. El Nb y O están como en los casos anteriores, con el porcentaje esperado. El Na en cambio, disminuye mientras que el de K aumenta conforme se incrementa el exceso de este último (ver Fig. 4.18 d).

Asociando los porcentajes de $\frac{K}{Na}$ con los resultados de XRD, se tiene que: sin exceso de K agregado, la cerámica presenta una relación $\frac{K}{Na} = 0.903$ y cristalinidad pobre (Fig. 4.14); en cambio para el 3% de exceso de K, se tiene una muestra donde $\frac{K}{Na} = 1.092$, lo que es más cercano al ideal de 1, cuyos picos de difracción coinciden bien con aquellos de la estructura monoclinica (ortorrómbica 2) del KNN; si el exceso de K es del 5%, entonces $\frac{K}{Na} = 1.442$, y la estructura cristalina es menos definida ya que hubo fase fundida.

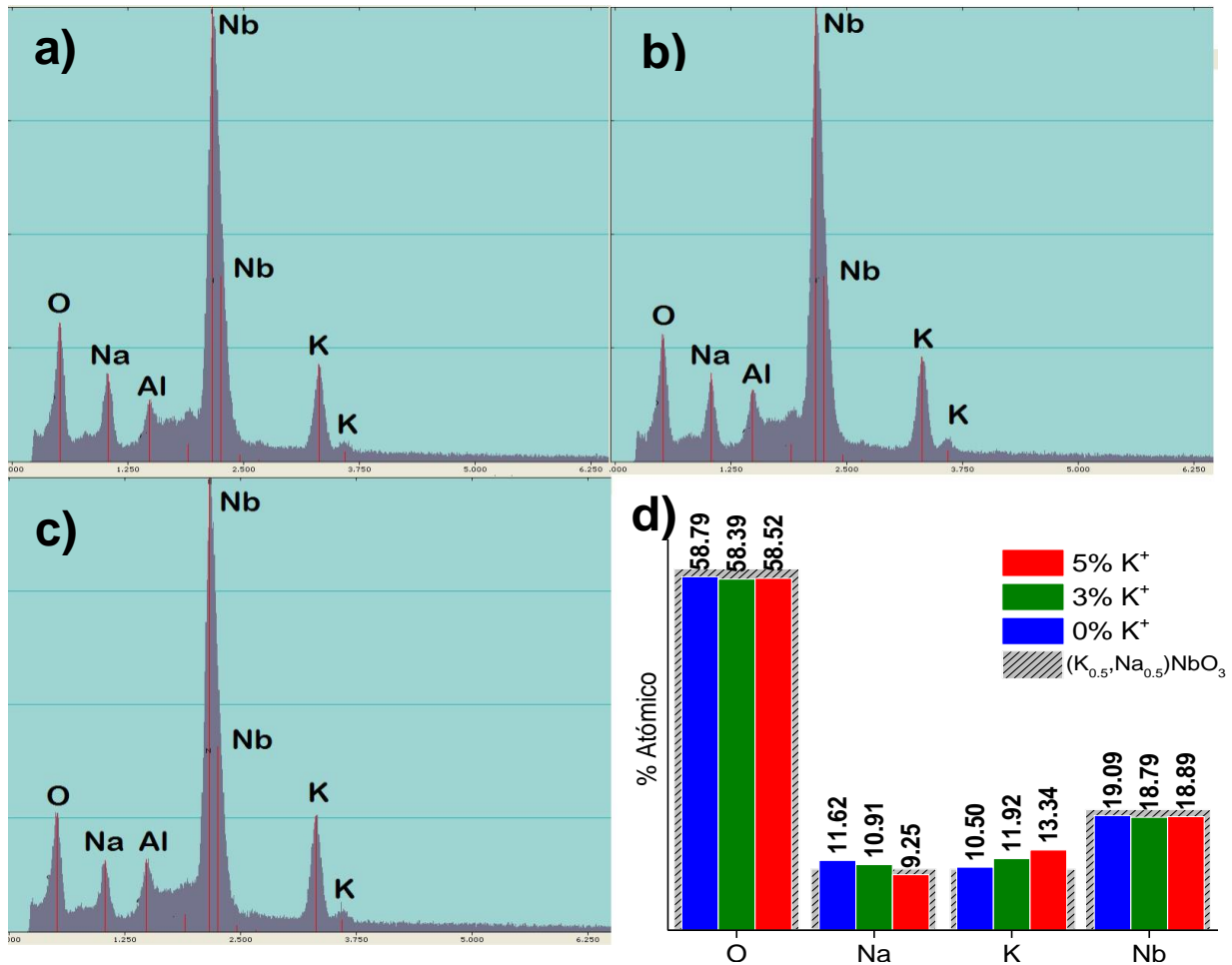


Figura 4.18 Espectros de rayos X de energía dispersiva de las cerámicas sinterizadas a 1140°C con a) 0%, b) 3% y c) 5% de exceso de K, los porcentajes atómicos obtenidos en los espectros se resumen en d).

Hasta aquí se observa que en general, el tamaño de grano, y definición de sus facetas, se incrementa con la temperatura, ya que una mayor temperatura promueve la formación de una fase líquida que incrementa el crecimiento de los granos [10], [12], [27]. Sin embargo, cuando la temperatura es muy alta (1140°C), se induce la fundición de fases. La coalescencia de granos también es promovida por el exceso de K agregado, ya que ello permite la existencia de una fase líquida a menor temperatura, debido a la fundición del precursor de K, tal como lo reportan Zhao y colaboradores [10].

De todas las cerámicas sinterizadas, aquella preparada a la más alta temperatura utilizada en este trabajo, de 1140°C, usando un exceso de 3% de K, produce los granos con mejor cristalinidad puesto que presentan un gran tamaño, con facetas bien definidas, una relación de $\frac{K}{Na}$ muy cercana a 1 y con la estructura monoclinica (ortorrómbica 2) del KNN.

4.2 Análisis dieléctrico-ferroeléctrico

Aquí se tratarán los resultados de las cerámicas sinterizadas a distintas condiciones de temperatura. Dichos resultados muestran el comportamiento dieléctrico y ferroeléctrico de las cerámicas de KNN preparadas con distintos excesos de K.

4.2.1 Cerámicos sinterizados a 1100°C.

Análisis de permitividad y pérdidas dieléctricas.

La Figura 4.19 presenta las gráficas de constante dieléctrica relativa (ϵ_r) y pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) de cada una de las cerámicas sinterizadas a 1100°C. En ellas se muestran dos transiciones de fase del KNN: la transición de fase *ortorrómbica 2* a tetragonal, que ocurre a la temperatura T_{O-T} , y la tetragonal a cúbica, que tiene lugar en la temperatura de Curie (T_c).

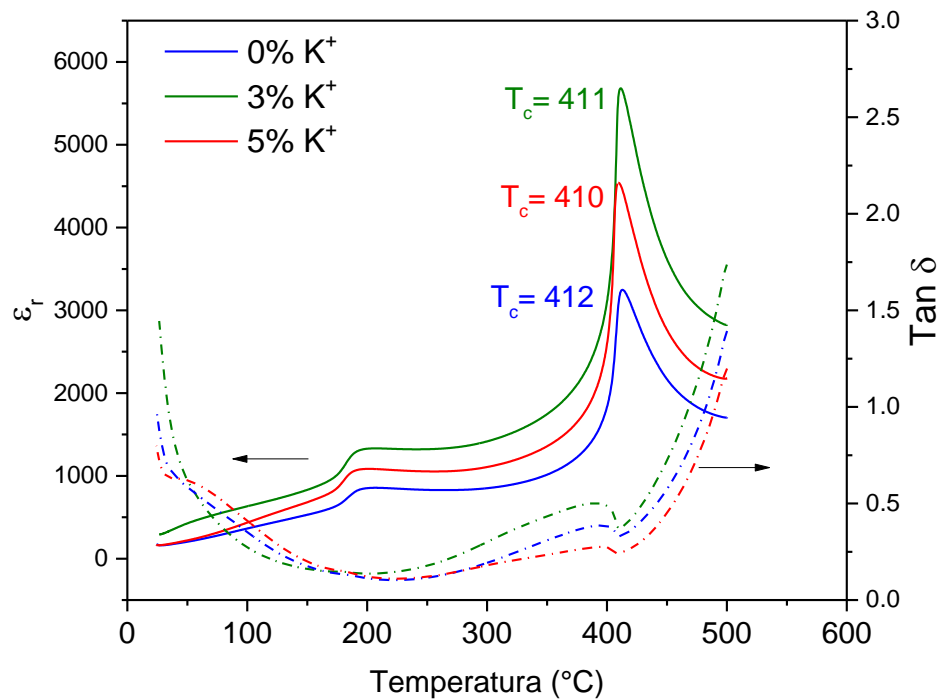


Figura 4.19 Comportamiento de ϵ_r y $\tan \delta$ en función de la temperatura de las muestras sinterizadas a 1100°C.

Las temperaturas de transición obtenidas de la Figura 4.19 pueden verse en la tabla 4.1, las que están ligeramente por debajo de reportadas en la literatura, de 200 °C para la T_{O-T} y en 420 °C para la T_c en el KNN [2], [9], [27], [56]. Esta diferencia está asociada al cambio en la composición, tal como expone el trabajo de J. Teller y colaboradores^[57].

Tabla 4.1 Valores de T_c , T_{O-T} , ϵ_r y $\tan \delta$ de las cerámicas sinterizadas a 1100°C.

Exceso de K	T_{O-T} (°C)	T_c (°C)	ϵ_r		$\tan \delta$	
			T_{amb}	T_c	T_{amb}	T_c
0%	182	412	163.08	3,247.03	0.98	0.33
3%	181	411	291.65	5,682.57	1.44	0.37
5%	180	410	162.23	4,540.54	0.79	0.24

Las pérdidas dieléctricas deben ser lo más bajas posibles, lo que sucede en la muestra con el 5% de exceso de K (ver tabla 4.1). Cabe mencionar que estas pérdidas son altas, en comparación con el 0.05 comúnmente aceptado para un buen dieléctrico, problema que es difícil de evitar debido a la formación de vacancias de K y Na, ocasionadas por la volatilidad de estos elementos [2], [3], [7], [10]–[12]. Sin embargo, como aquí se ve, el problema disminuye agregando un exceso del 5% de K.

Más aún, con un exceso del 5% de K se tiene el mayor tamaño de grano (Fig. 4.6) y densidad (Fig. 4.7) de las tres muestras consideradas, lo que implica una menor área superficial en donde puedan acumularse las cargas que dan lugar a mayores pérdidas dieléctricas.

Análisis de Histéresis Ferroeléctrica

La figura 4.20 muestra los lazos de histéresis de las muestras sinterizadas a 1100°C con los distintos porcentajes de exceso de K estudiados.

Los valores de polarización de saturación, P_s ; remanente, P_r así como de campo máximo antes de la ruptura, $E_{máx}$; y campo coercitivo E_c se muestran en la tabla 4.2.

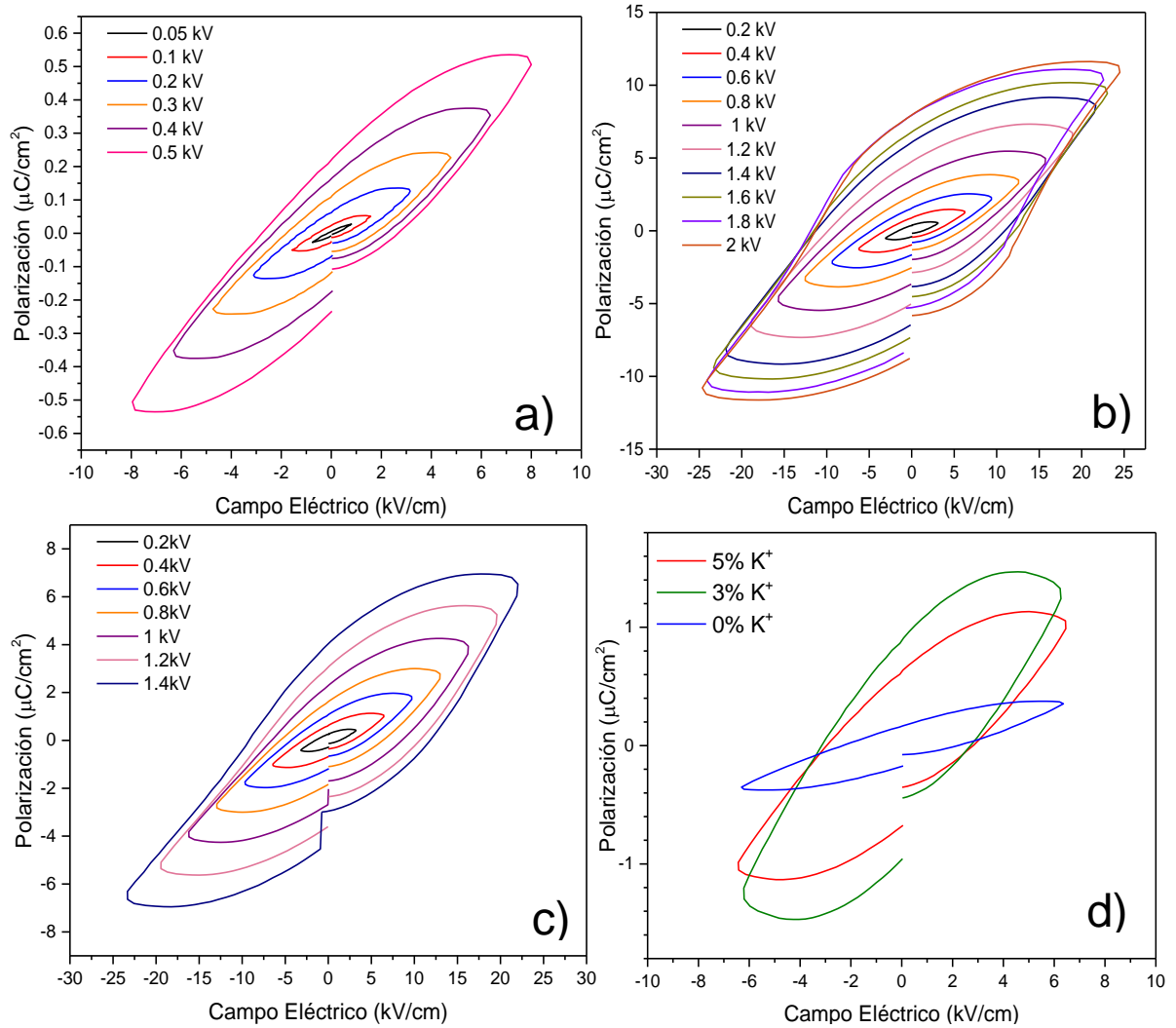


Figura 4.20 Lazos de histéresis de las muestras sinterizadas a 1100°C a) sin exceso de K, b) con 3% de exceso de K, c) con 5% de exceso de K y d) de todos los excesos a 400 V.

Tabla 4.2 Valores obtenidos de ciclos ferroeléctricos de las muestras sinterizadas a 1100°C.

Exceso de K	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{máx}}$ (kV/cm)	E_c (kV/cm)
0%	0.51	0.23	7.95	2.65
3%	10.95	8.36	24.49	12.91
5%	6.53	4.29	22.95	11.97

El lazo de histéresis de la pastilla sin exceso de K, ilustrado en la Figura 4.20 a), muestra una forma delgada y alargada con comportamiento ferroeléctrico pobre, y sus valores de E_{\max} , P_s y P_r son los menores de las tres muestras.

Por otro lado, los lazos de histéresis para la muestra del 3% de exceso de K; son más simétricos; su forma refleja un comportamiento ferroeléctrico (Fig. 4.20 b); y presentan mayor P_s y P_r , así como E_{\max} y E_c ; lo que podría estar relacionado con el resultado de que la relación $\frac{K}{Na} = 1.24$ es cercana a 1 (ver sección 4.1.2).

Sin embargo en la comparación de los lazos de histéresis tomados al E_{\max} que permite la muestra sin exceso de K (Fig. 4.20 d), el de 3% está más redondeado que el del 5%, lo que tiene asociado mayor conducción de cargas, y que es congruente con las mediciones de pérdidas dieléctricas reportadas en la tabla 4.1.

4.2.2 Cerámicos sinterizados a 1120 °C.

Análisis de permitividad y pérdidas dieléctricas.

Las pérdidas y constante dieléctrica en función a la temperatura se grafican en la Figura 4.21.

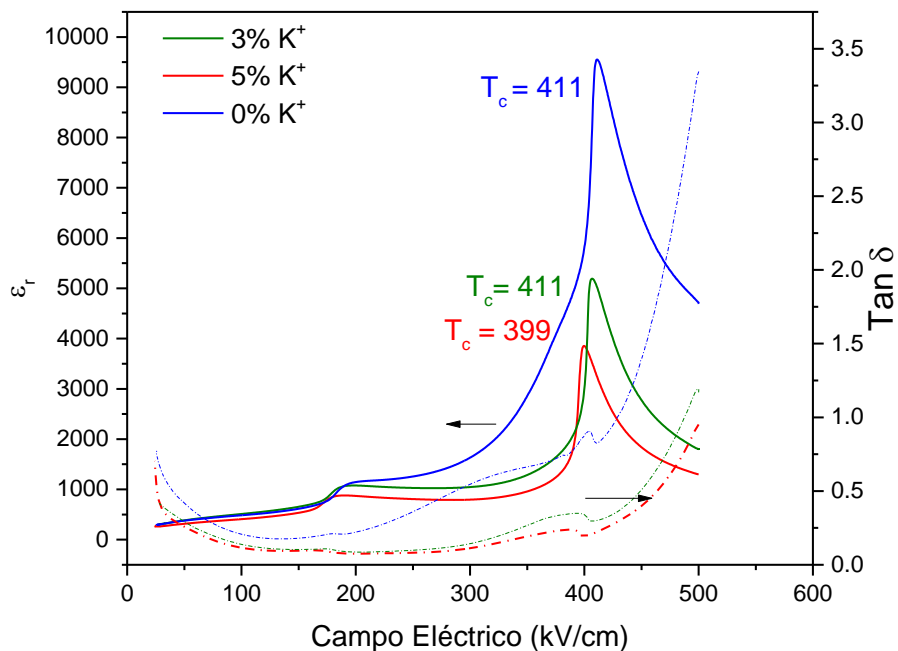


Figura 4.21 Comportamiento de ϵ_r y $\tan \delta$ en función de la temperatura de las muestras sinterizadas a 1120°C.

La información obtenida de la Figura 4.21 se resume en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Valores de T_C , T_{O-T} , ϵ_r y $\tan \delta$ de las cerámicas sinterizadas a 1120°C.

Exceso de K	T_{O-T} (°C)	T_C (°C)	ϵ_r		$\tan \delta$ (T_{amb})	
			T_{amb}	T_C	T_{amb}	T_C
0%	182	411	292.56	9,555.93	0.76	0.82
3%	183	411	164.26	4,383.17	0.62	0.12
5%	171	399	262.011	3,855.77	0.55	0.19

Mientras que las muestras sin exceso de K y con 3% del mismo, tienen esencialmente las mismas temperaturas de transición que las obtenidas a 1100 °C (ver tabla 4.1), en la de 5% de exceso de K las transiciones se mueven a temperaturas más bajas, a $T_{O-T} = 171$ y $T_C = 399$ °C, lo que se debe, de acuerdo a lo discutido en la sección 4.1.3 a partir de los difractogramas de la figura 4.9, a la incorporación de K a la estructura.

Aunque la muestra sin exceso de K, presenta el valor de constante dieléctrica más grande (ver Tabla 4.3), y tiene una relación $\frac{K}{Na} = 1.04$, sus pérdidas a T_{amb} son mayores que en las otras dos muestras.

La pastilla con menores pérdidas dieléctricas a T_{amb} , es la de 5% de exceso de K, la que también tiene el mayor tamaño de grano (Fig. 11) y densidad (Fig. 12), y donde $\frac{K}{Na} = 1.10$.

Análisis de Histéresis Ferroeléctrica

La Figura 4.22 ilustra los lazos de histéresis ferroeléctrica de cada una de las muestras sinterizadas a 1140°C. Los valores de, P_s , P_r , E_{max} ; y E_c ; se muestran en la tabla 4.4.

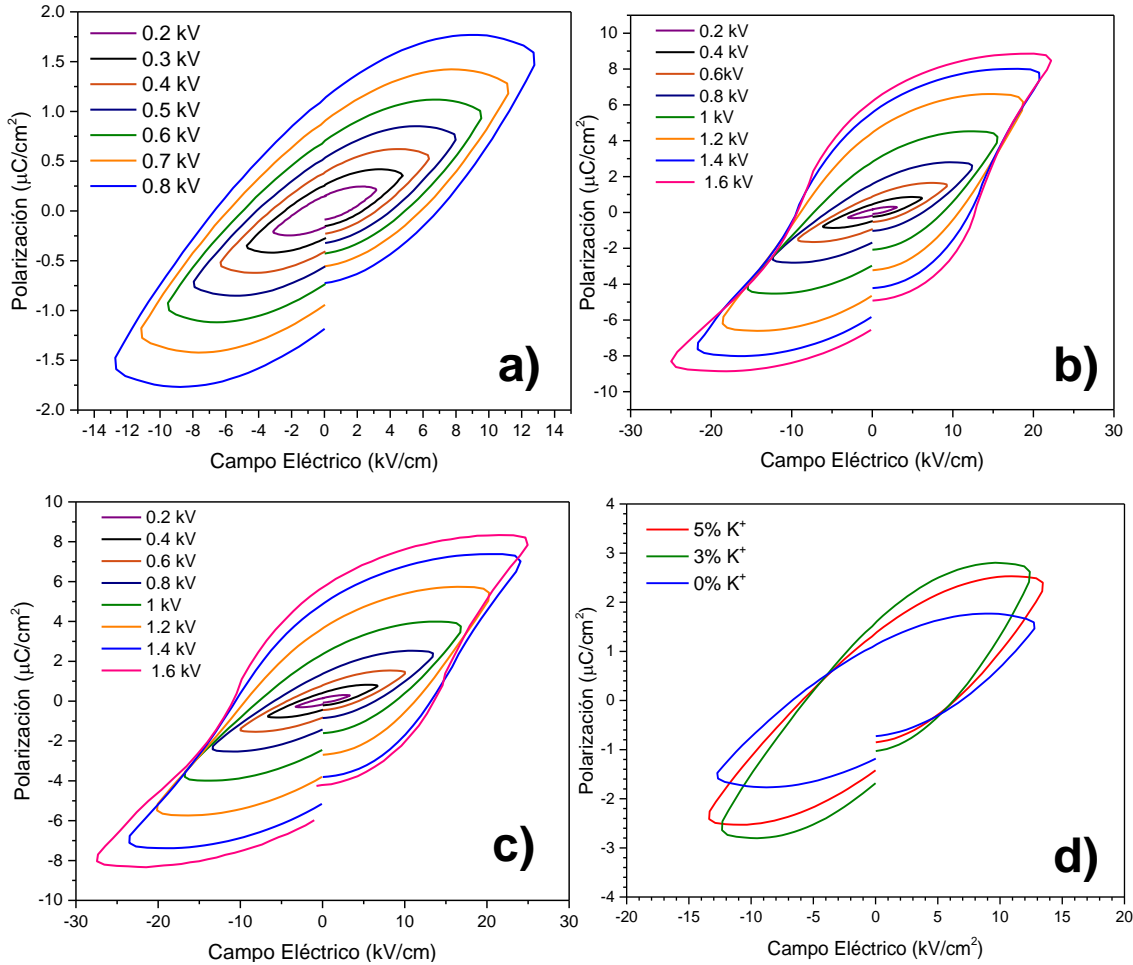


Figura 4.22 Lazos de histéresis ferroeléctrica de las muestras sinterizadas a 1120°C a) sin exceso, b) con 3% de exceso de K, c) con 5% de exceso de K y d) de todos los excesos a 800V.

Tabla 4.4 Valores obtenidos de ciclos ferroeléctricos de las muestras sinterizadas a 1120°C.

Exceso de K	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{máx}}$ (kV/cm)	E_c (kV/cm)
0%	1.47	1.15	12.76	6.89
3%	8.47	6.37	22.10	12.76
5%	7.84	5.84	24.93	13.54

El lazo de histéresis que presenta la pastilla sin exceso de K, tiene un pobre comportamiento ferroeléctrico esto debido a su forma alargada y redondeada (Fig.4.22 a). Así mismo, esta muestra presenta los menores valores de P_s , P_r , $E_{\text{máx}}$ y E_c (ver tabla 4.4).

Por otro lado, en los lazos para el 3% y 5% de exceso de K se observa una mejor respuesta ferroeléctrica (Fig. 4.21).

A pesar de que en la muestra con 3% de exceso de K, los valores de P_s y P_r son un poco más grandes que en la del 5% y presenta un redondeo de lazo ligeramente mayor (ver Figura 4.21 d), el E_{max} es menor (Tabla 4.4) y tiene mayores pérdidas dieléctricas que la del 5% de exceso de K (Tabla 4.3).

4.2.3 Cerámicos sinterizados a 1140°C

Análisis de permitividad y pérdidas dieléctricas.

Las gráficas de la constante y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura de las pastillas sinterizadas a 1140°C se encuentran en la Figura 4.23.

Los valores extraídos de la Figura 4.23 se resumen en la tabla 4.5 para un mejor análisis.

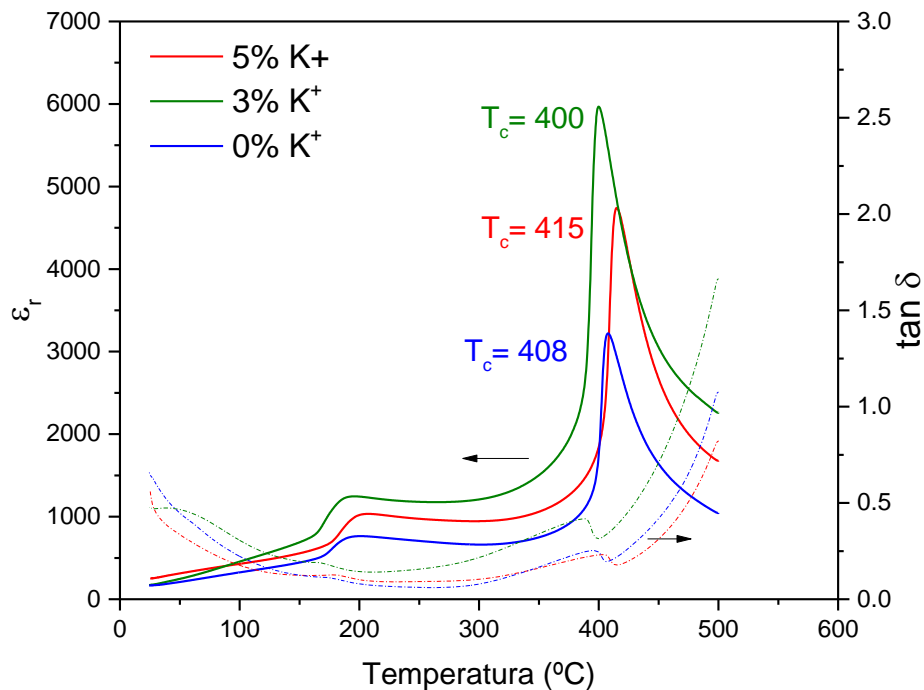


Figura 4.23 Comportamiento de ϵ_r y $\tan \delta$ en función de la temperatura de las muestras sinterizadas a 1140°C.

Tabla 4.5 Valores de T_C , T_{O-T} , ϵ_r y $\tan \delta$ de las cerámicas sinterizadas a 1140°C.

Exceso de K	T_{O-T} (°C)	T_C (°C)	ϵ_r		$\tan \delta (T_{amb})$	
			T_{amb}	T_C	T_{amb}	T_C
0%	195	408	167.40	3,221.95	0.63	0.21
3%	192	400	175.62	5,968.93	0.47	0.31
5%	202	415	252.39	4,740.65	0.49	0.18

Para el 3% de exceso de K, las temperaturas de transición presentan valores más aproximados a los reportados (200 y 420°C) lo que indica que la composición es más cercana a la estequiométrica, aseveración apoyada por el corrimiento de los picos en el espectro de difracción de la Figura 4.14. Esta cerámica, que tiene el mayor tamaño de grano (Figs. 4.14 y 4.15), presenta las más bajas pérdidas dieléctricas (Tabla 4.5) así como un $\frac{K}{Na} = 1.09$ más cercano al estequiométrico.

En la cerámica con el 5% de exceso de K, donde $\frac{K}{Na} = 1.442$ y que mostraba vestigios de fases fundidas (Fig. 4.15), las temperaturas de transición vuelven a crecer pero igual las pérdidas dieléctricas a T_{amb} (Tabla 4.5).

Análisis de Histéresis Ferroeléctrica

Los lazos de histéresis correspondientes a las cerámicas sinterizadas a 1140°C se muestran en la Figura 4.24.

Aunque es posible extraer valores de P_r , P_s , E_c y $E_{m\acute{a}x}$, los que se presentan en la tabla 4.6, la forma de los lazos indica que la respuesta ferroeléctrica es pobre, lo que era esperado para cuando no había exceso de K y cuando éste era del 5%, ya que en el primer caso la relación $\frac{K}{Na} = 0.904$ era baja y la cristalinidad pobre, mientras que el 5% presentaba una reducción en su cristalinidad y la relación $\frac{K}{Na} = 1.442$ era alta.

En cambio para el 3% de K se tiene una relación $\frac{K}{Na} = 1.092$, cercana al 1 buscado, la mejor cristalinidad y las menores pérdidas dieléctricas. Así mismo, esta cerámica presenta un mejor comportamiento ferroeléctrico teniendo un lazo más definido y con mejores valores de P_s y $E_{m\acute{a}x}$ (ver Tabla 4.6 y Figura 4.22 d).

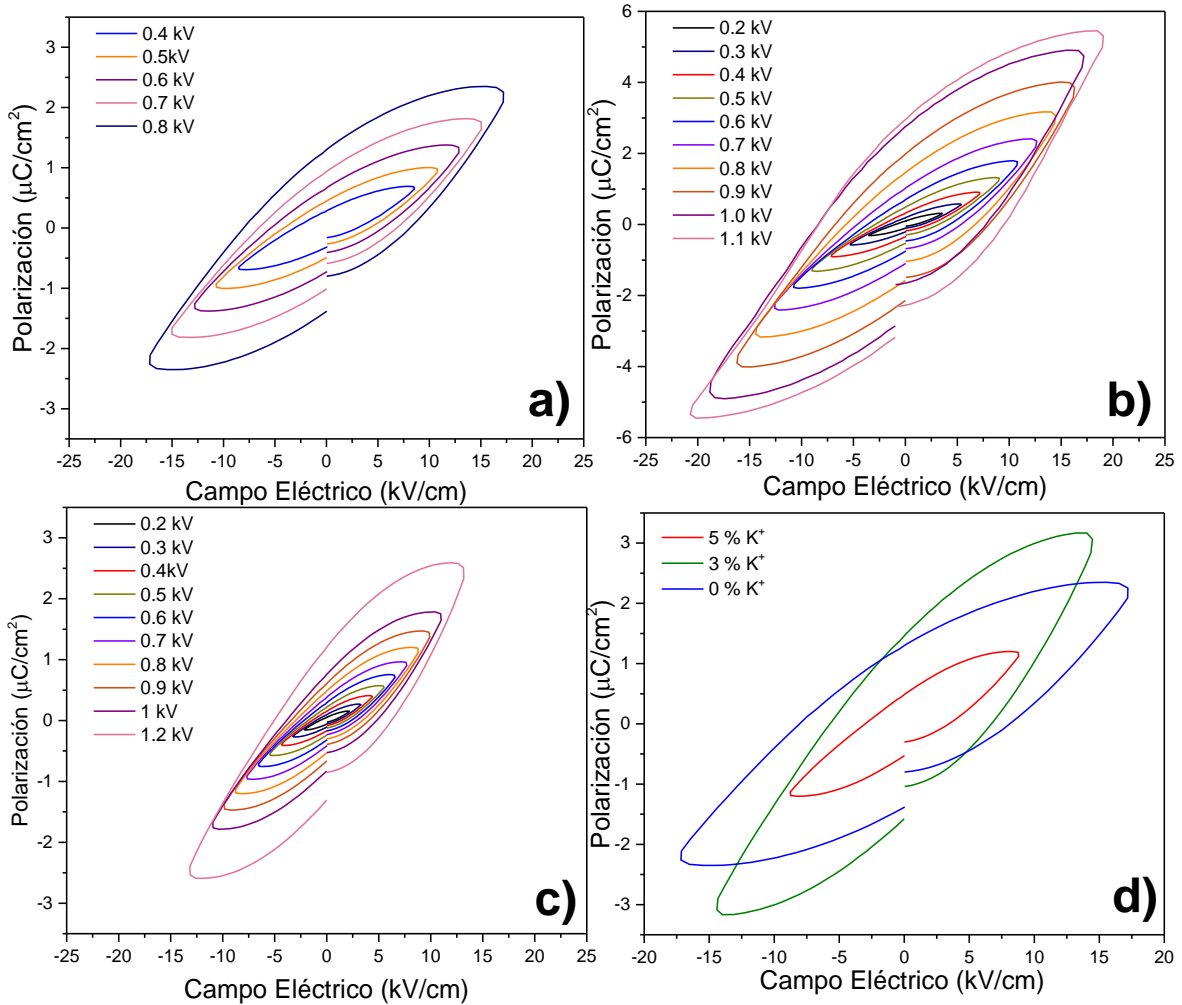


Figura 4.24 Lazos de histéresis ferroeléctrica de las muestras sinterizadas a 1140°C a) sin exceso, con exceso de b) 3% de K, c) 5% de K y d) de todas las muestras a 800 V.

Tabla 4.6 Valores obtenidos de lazos ferroeléctricos de las muestras sinterizadas a 1140°C.

Exceso de K	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{máx}}$ (kV/cm)	E_c (kV/cm)
0%	2.25	1.34	17.20	8.13
3%	5.17	2.80	20.00	9.50
5%	1.12	0.51	13.33	6.32

De manera general se puede decir que a mayor cantidad de K agregado, el 5%, y mayor temperatura de sinterización, hasta 1120 °C, se obtienen menores pérdidas dieléctricas, lo que se debe a que tanto la temperatura como el exceso de potasio promueven una mejor cristalización. Cuando la temperatura es tan alta como 1140 °C, un exceso de K del 5% ya es demasiado y deja vestigios una fase fundida que no puede cristalizar correctamente. Así entonces la mejor cristalinidad, más alta densidad, y menores pérdidas dieléctricas se obtiene con una temperatura de 1140 °C y un exceso de K del 3%, donde la muestra tiene una relación de $\frac{K}{Na} = 1.09$ cercana a uno.

Es interesante observar que para cada temperatura de sinterización, las muestras que presentan una relación $\frac{K}{Na}$ más cercana 1, presentan los valores más altos de permitividad, aunque no necesariamente las menores pérdidas dieléctricas.

Capítulo 5 Conclusiones

Tanto los polvos calcinados a 900°C por 1h, como todas las cerámicas sinterizadas a partir de ellos, a temperaturas de 1100 °C hasta 1140 °C, presentan la fase monoclinica del KNN, la que debida a su poca distorsión se considera ortorrómbica. Igualmente, se observa que una fase secundaria de $K_2Nb_8O_{21}$, la que se reduce con el incremento de la temperatura y con el exceso de potasio agregado.

El incremento de potasio a una temperatura dada, mueve los picos de difracción a ángulos menores, indicando un aumento en los parámetros de red por incorporación de potasio a la estructura.

El exceso de K agregado y el aumento en la temperatura de sinterización incrementan la cristalinidad, *i.e.* aumenta el tamaño de grano, las facetas de los mismos se definen mejor, y los picos de difracción son menos anchos y también mejor definidos, además de que aumentan la densidad. Esto excepto en la combinación de la máxima temperatura usada, de 1140 °C, con el mayor exceso de K, de 5%, lo que produce vestigios de una fase fundida y que disminuye la cristalinidad.

Para una temperatura dada, la mayor permitividad se obtiene en las muestras con la relación $\frac{K}{Na}$ más cercana a uno pero las pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente se reducen siempre con el aumento en la temperatura de sinterización y la cantidad de K agregado, excepto para la muestra con vestigios de fase fundida antes mencionada.

De todas las cerámicas sinterizadas, aquella preparada a la más alta temperatura utilizada, de 1140°C, usando un exceso de K, produce los granos más grandes, de un tamaño promedio de $5.91 \mu\text{m}$ con una desviación de $\sigma = 2.57 \mu\text{m}$; con facetas bien definidas; la mayor densidad, de 4.37 g/cm^2 ; las menores pérdidas dieléctricas, de 0.47; y una relación de $\frac{K}{Na} = 1.09$ cercana a 1. Los valores de permitividad, polarización remanente y de saturación así como campo máximo, de esta muestra son $\epsilon_r = 175.6$, $P_r = 2.80 \mu\text{C/cm}^2$, $P_s = 5.17 \mu\text{C/cm}^2$ y $E_{\text{máx}} = 20 \text{ kV/cm}$, los cuales son menores a los reportados [27]. [35], lo que indica que el método si bien presenta ventajas en tiempo de síntesis, no brinda una mejor calidad de cerámicas.

Como trabajo a futuro se recomienda:

Trabajar alrededor de las dos temperaturas más altas usadas, de 1120°C y 1140°C con excesos de K entre 3% y 5% a pasos más pequeños, para determinar de manera precisa la condición óptima de K agregado y temperatura de sinterización óptima.

Para lo anterior es necesario usar una técnica de caracterización que determine de manera más precisa, la cantidad de cada elemento en las muestras para establecer una relación $\frac{K}{Na}$ más certera. Tal técnica sería la Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS por sus siglas en inglés, *Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Así mismo, tendría que realizarse un refinamiento Rietveld para determinar los parámetros de red de la estructura y la estructura misma así como la cantidad de fase secundaria que se tiene en la muestra.

De manera similar al exceso de K agregado, habría que hacer un estudio de la influencia del exceso de Na, el otro ion volátil.

Bibliografía

- [1] B. JAFFE, W. R. COOK JR., H. JAFFE, *Piezoelectric Ceramics*, Vol. 1, Núm. 100, Elsevier, 1971. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-379550-2.50006-5>.
- [2] S. PRIYA, S. NAHM, *Lead-Free Piezoelectrics*, Springer: U.S.A, 2012. DOI: [10.1007 / 978-1-4419-9598-8](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9598-8).
- [3] C.-H. HONG, H.-P. KIM, B.-Y. CHOI, *et al.*, “Lead-free piezoceramics – Where to move on?”, *Journal of Materiomics*, 2 (1), pp. 1–24, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmat.2015.12.002>.

- [4] A. . MOULSON, J. . HERBERT, *Electroceramics*, 2nd. ed., Wiley: Great Britain, 2003.
- [5] P. KUMAR, M. PATTANAİK, “Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramics”, *Ceramics International*, 39 (1), pp. 65–69, 2013. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.093.
- [6] E. RINGGAARD, T. WURLITZER, “Lead-free piezoceramics based on alkali niobates”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12 SPEC. ISS.), pp. 2701–2706, 2005. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.126.
- [7] S. ZHANG, R. XIA, T. R. SHROUT, “Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?”, *Journal of Electroceramics*, 19 (4), pp. 251–257, 2007. DOI: 10.1007/s10832-007-9056-z.
- [8] J. BRISCOE, *Nanostructured Piezoelectric Energy Harvesters*, 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-09632-2.
- [9] T. R. SHROUT, S. J. ZHANG, “Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?”, *Journal of Electroceramics*, 19 (1), pp. 111–124, 2007. DOI: 10.1007/s10832-007-9047-0.
- [10] Y. ZHAO, R. HUANG, R. LIU, *et al.*, “Low-temperature sintering of KNN with excess alkaline elements and the study of its ferroelectric domain structure”, *Current Applied Physics*, 13 (9), pp. 2082–2086, 2013. DOI: 10.1016/j.cap.2013.08.015.
- [11] J. H. KIM, J. S. KIM, S. H. HAN, *et al.*, “(K,Na)NbO₃-based ceramics with excess alkali oxide for piezoelectric energy harvester”, *Ceramics International*, 42 (4), pp. 5226–5230, 2016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.047.
- [12] P. BOMLAI, P. WICHIANRAT, S. MUENSIT, *et al.*, “Effect of calcination conditions and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ powders”, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (5), pp. 1650–1655, 2007. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01629.x.
- [13] T. ZHENG, J. WU, D. XIAO, *et al.*, “Giant d₃₃ in nonstoichiometric (K,Na)NbO₃-based lead-free ceramics”, *Scripta Materialia*, 94, pp. 25–27, 2015. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.09.008.
- [14] F. RUBIO-MARCOS, R. LO, R. E. ROJAS-HERNANDEZ, *et al.*, “Lead-Free Piezoceramics : Revealing the Role of the Rhombohedral – Tetragonal Phase Coexistence in Enhancement of the Piezoelectric Properties”, 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b06747.
- [15] W. D. CALLISTER, D. RETHWISCH, *Materials science and Engineering*, 9na., Wiley, 2004.
- [16] K. UCHINO, *Ferroelectric Devices*, 1 st., Marcel Dekker: U.S.A, 2000.
- [17] Z. AHMAD, “Polymeric Dielectric Materials”, InTech: Rijeka, 2017, pp. 135–

152. DOI: 10.5772/67458.

- [18] A. M. BADR, H. A. ELSHAIKH, I. M. ASHRAF, “Impacts of Temperature and Frequency on the Dielectric Properties for Insight into the Nature of the Charge Transports in the TI2S Layered Single Crystals”, *Journal of Modern Physics*, 2 (1), pp. 12–25, 2011. DOI: 10.4236/jmp.2011.21004.
- [19] R. LÓPEZ-JUÁREZ, F. GONZÁLEZ, “Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure”, 1946.
- [20] B. JAFFE, “THE PEROVSKITE STRUCTURE”, 1971, pp. 49–51. DOI: 10.1016/B978-0-12-379550-2.50008-9.
- [21] M. GREEN, A. HO-BAILLE, H. SNAITH, “The emergence of perovskites solar cells”, *Nature Photonics*, 8, pp. 506–514, 2014. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134.
- [22] R. LÓPEZ JUÁREZ, “Síntesis y caracterización de materiales piezoeléctricos libres de plomo”, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [23] M. JOHNSON, P. LEMMENS, “Crystallography and Chemistry of Perovskites”, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, pp. 1–11, 2007. DOI: 10.1002/9780470022184.hmm411.
- [24] C. B. CARTER, M. G. NORTON, *Ceramic Materials*, Springer, 2007.
- [25] Q. YIN, B. ZHU, H. ZENG, *Microstructure , Property and Processing of Functionnal Ceramics*, 2009.
- [26] U. P. DE VALENCIA, “Efecto Ferroeléctrico”. [En línea]. Disponible en: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm09/pfcm9_4_1.html. (Consultado: 25-oct-2017).
- [27] J. F. LI, K. WANG, F. Y. ZHU, *et al.*, “(K, Na) NbO₃-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges”, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (12), pp. 3677–3696, 2013. DOI: 10.1111/jace.12715.
- [28] C. KITTEL, “Theory of antiferroelectric crystals”, *Physical Review*, 82 (5), pp. 729–732, 1951. DOI: 10.1103/PhysRev.82.729.
- [29] X. CHENG, Q. GOU, J. WU, *et al.*, “Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties in potassium sodium niobate ceramics with rhombohedral-orthorhombic and orthorhombic-tetragonal phase boundaries”, *Ceramics International*, 40 (4), pp. 5771–5779, 2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.11.016.
- [30] X. . WANG, T. ZHENG, J. WU, *et al.*, “Characteristics of giant piezoelectricity around rhombohedral-tetragonal phase boundary in (K,Na)NbO₃ -based ceramics with different additives”, *J. Mater. Chem. A*, 3, pp. 1729–1737, 2015. DOI: 10.1039/C5TA03511B.
- [31] M. . B DOLHEN, A. . MAHAJAN, R. . PINHO, *et al.*, “Sodium potassium niobate

- (K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃, KNN) thick films by electrophoretic deposition”, *RSC Advances*, 5 (6), pp. 4698–4706, 2015. DOI: 10.1039/c4ra11058g.
- [32] Z. YANG, Y. CHANG, B. LIU, *et al.*, “Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiSbO₃ ceramics”, *Materials Science and Engineering A*, 432 (1–2), pp. 292–298, 2006. DOI: 10.1016/j.msea.2006.06.034.
- [33] J. FANG, X. WANG, L. LI, “Properties of Ultrafine-Grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Ceramics Prepared From Nanopowder”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 94, pp. 1654–1656, 2011. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04534.x.
- [34] Y. WANG, L. HU, Q. ZHANG, *et al.*, “Phase transition characteristics and associated piezoelectricity of potassium-sodium niobate lead-free ceramics”, *Dalton Trans.*, 44 (30), pp. 13688–13699, 2015. DOI: 10.1039/C5DT01779C.
- [35] J. WU, D. XIAO, J. ZHU, “Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries”, *Chemical Reviews*, 115 (7), pp. 2559–2595, 2015. DOI: 10.1021/cr5006809.
- [36] M. BAH, N. ALYABYEVA, R. RETOUX, *et al.*, “Investigation of the domain structure and hierarchy in potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric single crystals”, *RSC Adv.*, 6 (54), pp. 49060–49067, 2016. DOI: 10.1039/C6RA07205D.
- [37] L. RAMAJO, M. CASTRO, A. DEL CAMPO, *et al.*, “Influence of B-site compositional homogeneity on properties of (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃-based piezoelectric ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (10), pp. 2249–2257, 2014. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.002.
- [38] Y. WANG, Y. LU, M. WU, *et al.*, “Low-temperature sintering and electrical properties of (K , Na) NbO 3 based lead-free ceramics with high Curie temperature”, *Ceramics International*, 38, pp. S295–S299, 2012. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.04.105.
- [39] Q. YU, J. LI, Y. CHEN, *et al.*, “Effect of Pyrolysis Temperature on Sol – Gel Synthesis of Lead-free Piezoelectric (K,Na)NbO 3 Films on Nb:SrTiO 3 Substrates ‡”, 113, pp. 107–113, 2014. DOI: 10.1111/jace.12675.
- [40] L. WANG, R. ZUO, L. LIU, *et al.*, “Preparation and characterization of sol – gel derived (Li , Ta , Sb) modified (K , Na) NbO 3 lead-free ferroelectric thin films”, 130, pp. 165–169, 2011. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.06.022.
- [41] F. BORTOLANI, A. DEL CAMPO, J. F. FERNANDEZ, *et al.*, “High strain in (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoelectric fibers”, *Chemistry of Materials*, 26 (12), pp. 3838–3848, 2014. DOI: 10.1021/cm501538x.
- [42] M. P. CRUZ, F. GONZA, R. LO, “Piezoelectric and ferroelectric properties of K 0.5 Na 0.5 NbO₃ ceramics synthesized by spray drying method”, *Materials Research Bulletin*, 46, pp. 70–74, 2011. DOI:

10.1016/j.materresbull.2010.09.034.

- [43] F. RUBIO-MARCOS, P. MARCHET, T. MERLE-MÉJEAN, *et al.*, “Role of sintering time, crystalline phases and symmetry in the piezoelectric properties of lead-free KNN-modified ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, 123 (1), pp. 91–97, 2010. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.03.065.
- [44] M. . RAHAMAN, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd. ed., U.S.A.
- [45] H. DU, F. TANG, Z. LI, *et al.*, “Effect of poling condition on piezoelectric properties of (K0.5Na0.5)NbO3 ceramics”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16 (10474077), pp. s462–s465, 2006. DOI: 10.1016/S1003-6326(06)60234-3.
- [46] W. . KINGERY, H. K. BOWEN, D. R. UHLMANN, *Introduction to ceramics*, 2nd., Wiley: U.S.A, 1976.
- [47] Y. WASEDA, E. MATSUBARA, K. SHINODA, *X-Ray Diffraction Crystallography; Introduction, examples and solved problems*, Springer, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-16635-8.
- [48] B. D. CULLITY, *Elements of X-ray diffraction, 2nd edition*, 1978. DOI: 10.1119/1.1934486.
- [49] C. PAZOS, “Contribución a la síntesis hidrotérmica de la zeolita beta y sus posibles modificaciones con galio.”, 2017.
- [50] J. GOLDSTEIN, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, Springer US, 2003.
- [51] L. JIN, F. LI, S. ZHANG, “Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: Comprehension of the material properties and structures”, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (1), pp. 1–27, 2014. DOI: 10.1111/jace.12773.
- [52] AGILENT TECHNOLOGIES, “Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials”, *Application Note*, pp. 1–32, 2006. DOI: 5989-2589EN.
- [53] O. V. TERESHCHENKO, F. J. K. BUESINK, F. B. J. LEFERINK, “An overview of the techniques for measuring the dielectric properties of materials”, *Ieee*, pp. 1–4, 2011. DOI: 10.1109/URSIGASS.2011.6050287.
- [54] K. WANG, J. F. LI, “(K, Na)NbO3-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement”, *Journal of Advanced Ceramics*, 1 (1), pp. 24–37, 2012. DOI: 10.1007/s40145-012-0003-3.
- [55] ICCD, “(K0.5,Na0.5)NbO3 Carta cristalográfica (ICCD 061-0315)”. International Center of Diffraction Data, 2015.
- [56] J. FUENTES, J. PORTELLES, O. RAYMOND, *et al.*, “Dielectric and piezoelectric properties of the KNN ceramic compound doped with Li , La and Ta”, pp. 709–715, 2015. DOI: 10.1007/s00339-014-8783-7.
- [57] J. TELLIER, B. MALIC, B. DKHIL, *et al.*, “Crystal structure and phase transitions

of sodium potassium niobate perovskites”, *Solid State Sciences*, 11 (2), pp. 320–324, 2009. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.011.