



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS LIBRES DE PLOMO

BASE (1-y) [(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{1-x}Sb_xO₃] – y[Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO₃]

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

Q. BRENDA CARREÑO JIMÉNEZ

TUTOR:

DR. RIGOBERTO LÓPEZ JUÁREZ

UNIDAD MORELIA DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTORAL

**DRA. MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

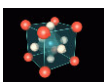
Dedicado a mis padres y mis hermanos, los pilares de mi vida.

A mi madre, Teresa Jiménez Cabrera,
por mostrarme que se deben tomar decisiones
importantes para definir quienes somos realmente.

A mi padre, Víctor Hugo Carreño González,
quien me ha enseñado a ser fuerte para guiar el
camino de las personas que son importantes para mi.

A mis hermanos, Karla, Pablo y Sofía,
porque son el impulso para romper mis propios marcadores
y así persuadirlos de buscar el éxito en sus logros más simples,
ya que el crecimiento personal se forja escalón por escalón, sin atajos.

Ninguna meta se cumple sin el apoyo de las personas que más te aman, ya que de ellas
surge la inspiración y las fuerzas para llegar muy lejos



Agradecimientos

A mi asesor, el Dr. Rigoberto López Juárez, por proporcionarme la asesoría pertinente para concluir mis estudios de maestría. También, por las oportunidades que me ha brindado para construir mi camino en la investigación, los cuales me han enseñando que el trabajo duro y constante rinde frutos tarde o temprano.

A la Dra. Ma. Elenea Villafuerte Castrejón por permitirme trabajar en su laboratorio para relizar esta investigación. Sobre todo, por sus consejos académicos y de vida que me han servido para tomar las decisiones más convenientes. Al igual que a la Dra. Rosalba por su apoyo en la realización de esta tesis.

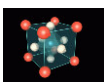
Al Dr. Armando Reyes Montero por el apoyo que me ha dado, especialmente durante la escritura de mi primera publicación científica. Seguir de cerca sus pasos me han capacitado para afrontar los retos que se presentan día con día.

A Liliana, Germán, Dayana, y Erik por su compañía, porque siempre necesitaremos de los demás para crecer juntos.

A mis compañeros y amigos de maestría Manuel, Frey, Sergio, Ilse y Laylet, por haber sido un apoyo vital para concluir este proyecto.

A Mitzi, Aurora y Saúl, por mostrarme lo gratificante que es transmitir el conocimiento. Además, les agradezco su amistad y apoyo en momentos cruciales para alcanzar mis metas.

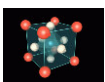
Al Dr. Federico González García y al LDRX (T-128) UAM-I por permitirme utilizar el laboratorio de DRX para realizar la caracterización estructural de mis muestras. De igual forma, a la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui por su apoyo en la medición de los ciclos ferroeléctricos.



Al Dr. Omar Novelo (IIM) y al Dr. Orlando Hernández Cristobal (ENES-Morelia) por las sesiones de SEM para la caracterización microestructural de mis compuestos.

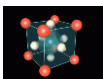
Principalmente le doy las gracias al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme usar sus instalaciones para realizar esta investigación y brindarme algunas oportunidades para crecer académicamente, así como personalmente.

Por último agradezco al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría, a los proyectos PAPIIT-UNAM IN109018 e IN101518, así como al programa PAEP por su apoyo en la compra de material de laboratorio necesario para esta investigación.

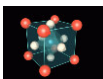


ÍNDICE

RESUMEN	I
Abstract	III
Objetivo general.....	V
Objetivos particulares	V
Motivación	VI
Capítulo I. Introducción.....	1
Capítulo II. Marco Teórico	6
2.1.- Materiales cerámicos	7
2.2.- Estructura tipo perovskita.....	8
2.3.- Propiedades eléctricas	10
2.3.1.- Dieléctricos.....	11
2.3.2.- Piezoeléctricos	14
2.3.3.- Ferroeléctricos	19
2.4.- Transiciones de fase.....	21
2.5.- Métodos de síntesis	24
2.5.1.- Estado sólido	24
2.5.2.- Sol-Gel	24
2.5.3.- Pechini.....	25
2.5.4.- Hidrotermal.....	25
2.5.5.- Hidrotermal asistido por microondas	26
2.5.6.- Combustión.....	26
2.6.- Sinterización.....	26
2.6.1.- Transporte de materia	27
2.6.2.-Densificación	27
2.7.- Aplicaciones	28
2.7.1.- Transductores	29
2.7.2.- Generadores.....	30
Capítulo III. Metodología.....	31
3.1.- Síntesis	32
3.2.- Sinterización.....	32
3.3.- Caracterización estructural y microestructural	34



3.4.- Caracterización eléctrica (ferroeléctrica, piezoeléctrica y dieléctrica)	34
Capítulo IV. Resultados y análisis	36
4.1.- Solución sólida $(1-y)[(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3]-y[Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3]$ [(1-y)KNLNS-yBBNZ]	37
4.1.1.- Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	37
4.1.2.- Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	39
4.1.3.- Análisis de propiedades ferroeléctricas	41
4.1.4.- Análisis de propiedades piezoeléctricas	43
4.1.5.- Análisis de propiedades dieléctricas	47
4.2.- Solución sólida $0.98(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{1-x}Sb_xO_3-0.02Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3$, [0.98KNLN _{1-x} S _x -0.02BBNZ]	49
4.2.1.- Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	50
4.2.2.- Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	51
4.2.3.- Análisis de propiedades ferroeléctricas	53
4.2.4.- Análisis de propiedades piezoeléctrico.....	55
4.2.5. Análisis de propiedades dieléctricas	56
Capítulo V. Conclusiones	59
ANEXOS	70
Métodos de molienda	70
a) Molino de bolas.....	70
b) Molino de chorro.....	70
c) Molino vibratorio	71
d) Molino por atrición	71
Técnicas de análisis	71
a) Difracción de Rayos X (DRX)	71
b) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	72



Índice de Figuras

Figura 1.- Cerámicos avanzados para uso común.	7
Figura 2.- Estructura tipo perovskita: A) Hueco octaédrico; B) Hueco dodecaédrico.	8
Figura 3.- Clasificación de las propiedades dieléctricas de una cerámica.	10
Figura 4.- Esquema para representar el tipo de material con respecto a la teoría de bandas.....	11
Figura 5.- Sistema piezoeléctrico modelo de dos puertos.	14
Figura 6.- Efecto directo de un piezoeléctrico.	16
Figura 7.- Efecto inverso de un piezoeléctrico.	16
Figura 8.- Ciclo de histéresis característico de un material ferroeléctrico.	21
Figura 9.- Diagrama de fases del PZT.	23
Figura 10.- Diagrama de fases del BaTiO ₃	23
Figura 11.- Modelo de esferas que representan el proceso de sinterización.	27
Figura 12.- Transductor piezoeléctrico [75].	29
Figura 13.- Actuador [65].	30
Figura 14.- Generador de energía piezoeléctrico.....	30
Figura 15.- Esquema del proceso de sinterización de las cerámicas.	33
Figura 16.- Esquema del procesamiento de muestras densas de las cerámicas	33
Figura 17.- Difractómetro Bruker D8 Advance y JEOL-J7600F.	34
Figura 18.- Esquema del proceso para medir propiedades eléctricas.	35
Figura 19.- Patrones de difracción de las soluciones sólidas (1-y)KNLNS-yBBNZ.	38
Figura 20.- Microscopía de la solución sólida (1-y)KNLNS-yBBNZ con y= a) 0, b) 0.02, c) 0.025, d) 0.03, e) 0.035, f) 0.04, g) 0.045 y h) 0.05.	40
Figura 21.- Ciclos ferroeléctricos de la solución sólida (1-y)KNLNS-yBBNZ.	42
Figura 22.- Capacitancia Normalizada con respecto al campo coercitivo de la solución sólida (1-y)KNLN-yBBNZ.	43
Figura 23.- Tendencia de las propiedades piezoeléctricas de la solución sólida (1-y)KNLNS-yBBNZ en función de la composición	45
Figura 24.- Picos R y G, calculados a temperatura ambiente en modo radial	46
Figura 25.- Análisis de estabilidad entre el KNLNS-BBNZ y el BCZT	47
Figura 26.- Comportamiento de la permitividad dieléctrica con respecto a la temperatura de la solución sólida.....	48
Figura 27.- Tendencia de la Permitividad relativa (ϵ_r) y la Temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$) con respecto a la composición de la solución sólida (1-y)KNLNS-yBBNZ.	49
Figura 28.- Patrones de difracción de las soluciones sólidas 0.98KNLN _{1-x} S _x -0.02BBNZ.	51
Figura 29.- Micrografías de la solución sólida 0.98KNLN _{1-x} S _x -0.02BBNZ con x= a) 0.04, b) 0.055, c) 0.06, d) 0.065, e) 0.07 y f) 0.08.	52
Figura 30.- Ciclos ferroeléctricos de la solución sólida 0.98KNLN _{1-x} S _x -0.02BBNZ.	53
Figura 31.- Capacitancia Normalizada con respecto al campo coercitivo de la solución sólida 0.98KNLN _{1-x} S _x -0.02BBNZ.....	54
Figura 32.- Análisis de estabilidad en el d ₃₃ de las muestras 0.098KNLN _{1-x} S _x -0.02BBNZ con x=0.065 y 0.07 mol al incrementar la temperatura hasta 300 $^{\circ}\text{C}$	56
Figura 33.- Comportamiento de la permitividad dieléctrica con respecto a la temperatura de la solución sólida.....	57

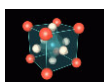
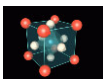


Figura 34.- Tendencia de la Permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) y la Temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$) con respecto a la composición de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$.	58
Figura 35.- Sección transversal de un molino de bolas que muestra el movimiento del medio con forme a la rotación del molino sobre su propio eje.	70
Figura 36.- Molino por atrición	71
Figura 37.- Interacción de Rayos X con los planos de un material cristalino	72
Figura 38.- Esquema de la profundidad a la que se produce cada tipo de señal dependiendo la interacción de los Rayos X con la materia[60]	74

Índice de Tablas

Tabla 1.- Aplicaciones de materiales con estructura perovskita	10
Tabla 2.- Métodos de resonancia.	19
Tabla 3.- Aplicaciones de los materiales cerámicos piezoeléctricos.	28
Tabla 4.- Tipos de sensores piezoeléctricos	29
Tabla 5.- Temperaturas de sinterización y densidad de cada composición.	37
Tabla 6.- Estimación del tamaño promedio de cristal mediante MEB respectivamente, de la solución sólida $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$.	41
Tabla 7.- Propiedades ferroeléctricas de la solución sólida $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$.	41
Tabla 8.- Principales propiedades piezoeléctricas de las soluciones sólidas $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$.	44
Tabla 9.- Estimación del tamaño promedio de grano por MEB de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$.	51
Tabla 10.- Propiedades Ferroeléctricas de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-\text{BBNZ}$.	54
Tabla 11.- Principales propiedades piezoeléctricas de las soluciones sólidas.	55
Tabla 12.- Límites de resolución y aumentos de los tipos de MEB	74



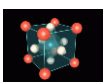
RESUMEN

En este proyecto de investigación se realizó el análisis comparativo de las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas entre el compuesto base $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3$ [KNLNS], y la solución sólida $(1-y)[(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3]_y[Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3]$ [(1-y)KNLNS-yBBNZ], donde $0.02 \leq y \leq 0.05$. Además, se incluyó un estudio sobre los cambios inducidos en las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas de la solución sólida $0.98(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{1-x}Sb_xO_3-0.02Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3$, [0.98KNLN_{1-x}S_x-0.02BBNZ] por la variación del ion antimonio, Sb^{5+} , donde $0.04 \leq x \leq 0.08$.

La solución sólida presenta diferentes sustituciones en el sitio A y B de la perovskita, tanto por el compuesto base $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3$ como por el sustituyente $Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3$. En general, se puede expresar la solución sólida como $(1-y)(K_{\alpha}Na_{1-\alpha})_{1-\beta}Li_{\beta}Nb_{1-\gamma}Sb_{\gamma}O_3]_y[Ba_{1-\delta}(Bi_{1-\epsilon}Na_{\epsilon})_{\delta}ZrO_3]$, donde α , β , γ , δ y ϵ se refieren a las diferentes proporciones en que se sustituyen los cationes. Esta relación estequiométrica permite mantener la neutralidad del compuesto sin provocar la formación de vacancias. No obstante, se ha observado que al modificar la estequiometría se inducen cambios estructurales, los cuales tienen un efecto directo en las propiedades del material.

El proceso de síntesis de las dos soluciones sólidas se realizó por el método convencional de estado sólido. Se utilizó este método por dos principales ventajas, permite obtener un tamaño de grano en la escala de micras, superiores a otros métodos de química suave (Pechini, hidrotermal asistido por microondas, sol-gel, hidrotermal convencional, etc) donde se observa que el tamaño de grano es nanométrico. Además, permite sustituir varios cationes dentro de la red cristalina sin provocar la segregación de los mismos.

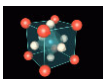
El compuesto con las mejores propiedades piezoeléctricas al variar la cantidad de BBNZ tiene una estequiometría 0.98KNLNS-0.02BBNZ. Al analizar los patrones de difracción se observó que la muestra se encontraba en el límite de la zona de transición polimórfica (PPT), en la cual existe una coexistencia de las fases romboédrica-tetragonal.



En la segunda solución sólida, $0.98(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3-0.02\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$, se observó que las propiedades dieléctricas del material presentaban una tendencia en sus propiedades eléctricas al incrementar la cantidad del ion antimonio. En el caso de la permitividad a temperatura ambiente, esta aumentó conforme la sustitución del ion niobio por antimonio incrementó, además de reducir la temperatura de Curie.

El objetivo de este trabajo fue encontrar la coexistencia de fases ferroeléctricas, el corrimiento de la temperatura en las transiciones de fases ferroeléctricas hacia temperatura ambiente y el corrimiento de la temperatura de Curie hacia temperaturas mayores a las reportadas en los materiales piezoeléctricos comerciales, debido a que estas características aumentan las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas libres de plomo.

Por lo que se observó que las soluciones sólidas estudiadas en este trabajo tienen parámetros piezoeléctricos prometedores, los cuales pueden ser utilizados en dispositivos electrónicos como sensores a altas temperaturas o generadores de energía, alternativa viable a materiales que contienen plomo en su composición química.



ABSTRACT

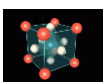
In this research, a comparative analysis of structural, microstructural and electrical properties was carried out between the base compound $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3$ [KNLNS] and the solid solution $(1-y)[(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3]-y[\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3]$ [(1-y)KNLNS-yBBNZ], where $0.02 \leq y \leq 0.05$. In addition, a study was included on the induced changes in the structural, microstructural and electrical properties of the solid solution $0.98(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3-0.02\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$, [0.98KNLN_{1-x}S_x-0.02BBNZ] by the variation of the antimony ion, Sb^{5+} , where $0.04 \leq x \leq 0.08$.

The solid solution presents different substitutions at the *A* and *B* site of the perovskite, both for the base compound $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3$ and for the substituent $\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$. In general, the solid solution can be expressed as $(1-y)(\text{K}_\alpha\text{Na}_{1-\alpha})_{1-\beta}\text{Li}_\beta\text{Nb}_{1-\gamma}\text{Sb}_\gamma\text{O}_3]-y[\text{Ba}_{1-\delta}(\text{Bi}_{1-\varepsilon}\text{Na}_\varepsilon)_\delta\text{ZrO}_3$, where α , β , γ , δ and ε are the different proportions in which the cations are replaced. This stoichiometric ratio makes it possible to maintain the neutrality of the compound without causing the formation of vacancies. However, it has been observed that by modifying the stoichiometry, structural changes are induced, which have a direct effect on the properties of the material.

The compound with the best piezoelectric properties when varying the amount of BBNZ has a stoichiometry 0.98KNLNS-0.02BBNZ. When analyzing the diffraction patterns, it was observed that the sample was at the limit of the polymorphic phase transition (PPT), coexistence of the rhombohedral-tetragonal phases.

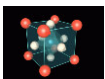
The second solid solution, $0.98(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3-0.02\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$, it was observed that the dielectric properties of the material showed a tendency by increasing the amount of the antimony ion. In the case of the permittivity at room temperature increased, while to reducing the Curie temperature.

The objective of this work was to find coexistence of ferroelectric phases, to shift the phase's transitions temperature to room temperature and to shift Curie temperature towards



temperatures higher than base composition. These characteristics increase the value of piezoelectric properties.

Conclusions, it was observed that the solid solutions studied in this work have promising piezoelectric parameters, which can be used in electronic devices such as sensors at high temperatures or power generators. This, as a viable alternative to materials that contain lead in its chemical composition.

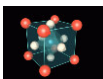


OBJETIVO GENERAL

Sintetizar la solución sólida $(1-y)[(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3]-y[Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3]$, $[(1-y)KNLNS-yBBNZ]$, con $y= 0, 0.020, 0.025, 0.030, 0.035, 0.040, 0.045$ y 0.050 y posteriormente analizar el efecto al variar la cantidad del ion antimonio, para obtener propiedades piezoeléctricas adecuadas para aplicaciones en micro generación de energía.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar la solución sólida $(1-y)KNLNS-yBBNZ$, con $y= 0, 0.020, 0.025, 0.030, 0.035, 0.040, 0.045$ y 0.050 por el método de estado sólido
- Determinar las condiciones óptimas para el proceso de sinterización de la solución sólida $(1-y)KNLNS-yBBNZ$, donde $0.02 \leq y \leq 0.05$.
- Realizar la caracterización estructural y microestructural de las muestras densificadas mediante DRX y SEM, respectivamente.
- Medir las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de la solución sólida $(1-y)KNLNS-yBBNZ$, donde $0.02 \leq y \leq 0.05$.
- Analizar el efecto en las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas al modificar la cantidad de Sb^{5+} en la solución sólida $0.98(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{1-x}Sb_xO_3-0.02Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3$, donde $0.04 \leq x \leq 0.08$.



MOTIVACIÓN

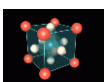
La industria de los cerámicos piezoeléctricos durante muchos años se ha basado en el uso del $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PZT), el cual tiene una gran versatilidad debido a sus extraordinarias propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas. Sin embargo, la contaminación del medio ambiente por metales pesados como el plomo (Pb) ha incrementado alarmantemente.

Es así como la Unión Europea propuso en 2015 un reglamento llamado REACH[1], con la finalidad de registrar, evaluar, autorizar y restringir las sustancias y mezclas químicas. Esta medida para regular el uso de metales pesados ha servido para impulsar la investigación de soluciones sólidas libres de plomo. El estudio de este tipo de compuestos se inició el siglo pasado, donde se investigaron las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas del BaTiO_3 o el $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ principalmente, sin tener un auge importante.

El estudio del $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ en particular, mostró valores en las propiedades piezoeléctricas muy cercanas a las del PZT. Sin embargo, los metales alcalinos representaron un reto tanto en la síntesis como en la sinterización de las cerámicas para obtener compuestos puros y densos.

Uno de los métodos empleados para solucionar el problema en el procesamiento de las cerámicas debido a segundas fases o una baja densificación fue la sustitución de cationes, los cuales modificaron las características del compuesto base en la temperatura de síntesis, temperatura de sinterización, pureza o porcentaje de densificación, mejorando así las propiedades piezoeléctricas de las muestras.

Por esta razón la presente tesis propone el estudio de la solución sólida $(1-y)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-y\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$, donde se espera que las propiedades del compuesto $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3$ al sustituir con el $\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ incrementen con respecto a la composición base, asemejando las del PZT, considerándolo así un posible candidato en aplicaciones de micro generación de energía y sensores.





CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN



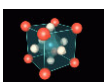
El amplio estudio de los materiales cerámicos a través de los años ha permitido entender mejor sus propiedades estructurales, lo cual nos permite modelarlas con base en el proceso de fabricación. En particular, la industria electrónica ha aumentado el rendimiento de los dispositivos al mismo tiempo que ha disminuido los costos de producción.

Un campo importante de los electrocerámicos son los materiales piezoeléctricos. Este fenómeno se descubrió en 1880 cuando los hermanos Curie publicaron un artículo hablando de las propiedades piezoeléctricas del cuarzo [2]. Sin embargo, su aplicación se dio hasta 1917, en la construcción de un transductor para generar ondas ultrasónicas. Durante la segunda guerra mundial se comenzó la investigación para el desarrollo de nuevos y mejores piezoeléctricos, descubriendo dos compuestos que superaron las propiedades piezoeléctricas del cuarzo; el titanato de bario, BaTiO_3 (BT) y el titanato-zirconato de plomo, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) [3], [4].

En la actualidad el PZT es el material piezoeléctrico más utilizado en todo el mundo debido a sus excelentes propiedades eléctricas, las cuales le permiten cubrir diversas aplicaciones. No obstante, se han elaborado algunas normas, principalmente en el continente europeo [1], limitando el uso del plomo debido a su toxicidad.

Este hecho ha impulsado fuertemente un nuevo campo de investigación para desarrollar materiales con propiedades comparables a las del PZT. Estas soluciones sólidas libres de plomo se basan en diferentes familias como el titanato de bario, BaTiO_3 (BT); titanato de bismuto-sodio, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}$ (BNT); niobato de potasio-sodio, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN), entre muchas otras [4]–[8]. Estas familias tienen la peculiaridad de poseer una estructura tipo perovskita, lo cual es una gran ventaja ya tienen un factor de distorsión bastante amplio permitiendo la presencia de diferentes sistemas cristalinos a partir de la misma estequiometría.

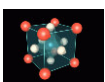
En el caso del BNT presenta una polarización remanente (Pr), campo coercitivo (Ec) y temperatura de Curie (Tc) altos en comparación a otras soluciones sólidas como el KNN y el $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (BCTZ) [9], lo que lo hace un candidato potencial para utilizarse en



diferentes aplicaciones como actuadores y/o generadores. Así mismo, las soluciones sólidas base BNT presentan fases con diferentes sistemas cristalinos en función al cambio de temperatura, desde romboédrica a temperatura ambiente, tetragonal al ir aumentando la temperatura, hasta llegar a la fase cúbica (T_c). Se han propuesto diferentes relaciones estequiométricas variando los cationes en las posiciones A y B (BNT- ABO_3 , $A=Ca, Sr$ y Ba ; $B=Nb, Zr$) las cuales incentivan la deformación de la estructura cúbica ideal de la perovskita y la formación de una coexistencia de fases, llamada fase morfotrópica (MPB , por sus siglas en inglés *morphotropic phase boundary*) o una transición de fase polimórfica (PPT , por sus siglas en inglés *polimorphic phase transition*), lo que ayuda a incrementar las propiedades eléctricas debido al aumento en las direcciones de los dipolos o granos dentro de la muestra [10]–[13]. En algunos estudios se ha observado que la adición de Ba^{2+} en el sitio A del BNT induce una región de fase morfotrópica romboedro-tetragonal que intensifica las propiedades piezoeléctricas, además se ha observado que la adición de Zr^{4+} en el sitio B induce una estructura pseudo-cúbica [14], [15].

El $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN) es una de las soluciones sólidas libres de plomo de mayor interés, ya que posee propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas comparables a las del PZT, además de una alta temperatura de Curie (T_c). Sin embargo, presenta una permitividad baja cuando el valor de x es cercano a 0.5. Los mejores valores en las propiedades piezoeléctricas que se han reportado son $d_{33}=280-320$ pC/N, $\tan \delta=0.52-0.61\%$, $k_p=0.46-0.48$ y $Q_m=500$ [16] y dentro de la caracterización estructural, el sistema cristalino que presenta el KNN es ortorrómbica[17], [18].

En algunos estudios se ha analizado el efecto de la adición de MnO_2 en la solución sólida KNN. El MnO_2 provoca un incremento en la densidad del material y una alta resistencia mecánica, idóneo para su uso en transductores ultrasónicos a altas frecuencias. Sin embargo, uno de los mayores inconvenientes en la obtención del material es el proceso de sinterización debido a la volatilidad de los cationes K^{1+} y Na^{1+} , lo que provoca un bajo control estequiométrico.

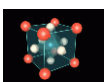


El problema de la inestabilidad de los metales alcalinos se ha resuelto mediante la sustitución de algunos cationes por otros que posean la misma carga y radio iónico similar, ya que la sustitución de estos, en cualquiera de las posiciones de la perovskita, estabiliza el compuesto disminuyendo la temperatura de sinterización.

Algunas investigaciones previas proponen la sustitución de los cationes del sitio *A* por Li^{1+} y en el sitio *B* por Ta^{5+} o Sb^{5+} , lo que provoca la formación de una *PPT* donde coexisten la fase romboédrica y tetragonal cercana a temperatura ambiente. Esto los hace candidatos para aplicaciones como actuadores piezoeléctricos, sensores y transductores [19]–[21].

En el caso de la solución sólida de niobato de potasio-sodio-litio, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (KNLN), el catión sustituyente, Li^{1+} , distorsiona la red de manera que la estructura perovskita presenta un sistema cristalino tetragonal. Algunas ventajas de sustituir el sitio *A* con el ion Li^{1+} es la disminución en la temperatura de sinterización [22] y el desplazamiento de la temperatura de transición de fase ortorrómbica a tetragonal hacia temperatura ambiente [23], [24]. Las composiciones más estudiadas de la solución sólida $(\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ tiene valores de $x=0.05$ y 0.06 , en el caso del compuesto $(\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6})_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{NbO}_3$ esta estequiometría bajo las condiciones óptimas de sinterización inducen una alta densificación del material que se ve reflejado en los valores de la temperatura de Curie de hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$ y un d_{33} de 215 pC/N [25], [26].

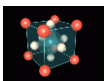
En cuanto al niobato-antimoniato de potasio-sodio-litio, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_3$ KNLNS, además de sustituir el sitio *A* con Li^{1+} se sustituye el sitio *B* con Sb^{5+} , el cual provoca un incremento en los valores de los parámetros piezoeléctricos con respecto a las del KNN, mientras que la temperatura de Curie (T_c) disminuye. El estudio de esta solución sólida obtuvo un valor en el parámetro piezoeléctrico, d_{33} , de hasta 272 pC/N y una temperatura de Curie (T_c) de $346\text{ }^\circ\text{C}$ [27]. En la literatura también se ha reportado el efecto del antimonio al ser adicionado en el KNLN, este análisis se realizó por medio de patrones de difracción entre $45^\circ < 2\theta < 46.5^\circ$, donde la señal al ser modelada se ajustó para cuatro reflexiones, los planos (200)/(002) característicos de una fase tetragonal y los planos (020)/(002) de una fase ortorrómbica.



En otro estudio se mencionan dos propuestas para explicar el cambio en las propiedades, la primera que el tamaño de grano tiene una relación directa en las propiedades piezoeléctricas y la segunda, el límite de solubilidad del antimonio el cual se aproxima a $x > 0.04$, dato que se comprueba por medio del análisis de EDS. Este análisis muestra dos tipos de morfología: placas y cubos, donde los granos con forma de placa tienen mayor proporción de antimonio. Se observó que las propiedades eléctricas de la solución sólida disminuyan con forme aumenta la cantidad de antimonio hasta llegar a $x=0.1$, donde el material no presenta propiedades eléctricas. En cuanto a las propiedades estructurales, se ha observado que al aumentar la cantidad de Sb^{5+} la estructura perovskita presenta un sistema cristalino tetragonal, al igual que al sustituir en el sitio A con el ion Li^+ , en esta solución sólida se observó que cuando $x=0.04$ el valor de d_{33} es de 240 [28].

Estudios recientes han propuesto soluciones sólidas más complejas, como es el caso de la adición del BNT, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ (BNZ) o BaZrO_3 (BZ) al KNN, por mencionar solo algunos [17], [29]–[31], con la finalidad de modificar las temperaturas de transición y crear coexistencias de fases [32] que incrementen las propiedades piezoeléctricas, además de promover la estabilidad térmica de dichos materiales.

Por lo tanto, se estudió la solución sólida $(1-y)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3-y\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ (KNLNS-BBNZ) donde $y= 0.020, 0.025, 0.030, 0.035, 0.040, 0.045$ y 0.050 , para observar el efecto del BBNZ en las propiedades del KNLNS. Posteriormente, se analizó el efecto al variar la cantidad del ion antimonio en las propiedades eléctricas y estructurales del compuesto $0.98(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3-0.02\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ (KNLNS-BBNZ), donde $x= 0.04, 0.045, 0.05, 0.055, 0.06, 0.065, 0.07$ y 0.08 .





CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO



En esta sección se describirán a grandes rasgos los conocimientos básicos en el estudio de la Ciencia e Ingeniería de Materiales enfocado al desarrollo de cerámicos avanzados. Este campo de investigación se basa en cuatro pilares importantes: el proceso de fabricación, las características estructurales y microestructurales, las propiedades del material y las posibles aplicaciones.

El proceso de fabricación de los materiales cerámicos avanzados es fundamental, ya que, al modificar el método de síntesis, la composición química y los tratamientos térmicos se obtendrán características diferentes. En el caso del proceso de sinterización, para conformar materiales densos, este le conferirá ciertas características, como el tipo de sistema cristalino, la pureza, el tamaño de grano y las fronteras de grano.

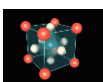
2.1.- Materiales cerámicos

Los cerámicos son materiales duros, frágiles, con un alto punto de fusión, baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, incluyendo una elevada resistencia a la compresión (Figura 1).

Comúnmente los cerámicos son clasificados en tradicionales y avanzados. Los cerámicos tradicionales están formados de arcillas para fabricar empíricamente utensilios como vasijas. Sin embargo, algunos autores dividen a los cerámicos tradicionales en vidrios, productos de arcilla, refractarios, abrasivos y cementos [33]. En cuanto a los cerámicos avanzados, presentan propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, térmicas y ópticas interesantes para aplicaciones tecnológicas.



Figura 1.- Cerámicos avanzados para uso común.



2.2.- Estructura tipo perovskita

Los materiales cerámicos pueden adoptar diferentes tipos de estructuras como: corindón, espinela, perovskita, entre muchas otras. Las cerámicas avanzadas con estructura tipo perovskita son utilizadas en diversas aplicaciones como: capacitores multicapa, transductores piezoeléctricos, moduladores electro-ópticos, interruptores, resonadores dieléctricos, resistores de capa delgada, actuadores electrostrictivos, superconductores, ferromagnéticos, electrodos refractarios, sólo por mencionar algunas de las diferentes aplicaciones [34].

La estructura tipo perovskita tiene como fórmula general ABO_3 . La posición A comúnmente es ocupada por metales alcalinos, alcalino térreos, tierras raras y otros iones grandes como el Pb^{2+} y el Bi^{3+} que caben en un sitio dodecaédrico. En el caso del sitio B , los cationes que normalmente son utilizados en esta posición son metales de transición o de la familia IVA y VA que ocupen un sitio octaédrico [35].

Los sitios A y B pueden tener tres tipos de combinaciones: 1) A y B son trivalentes como el $LaAlO_3$; 2) A puede ser divalente (Ca, Sr, Ba, Cd y Pb) y B tetravalente (Ti, Zr, Th, Hf, Sn y Ge) el ejemplo más común es el $CaTiO_3$; 3) A puede ser univalente (Li, Na y K) y B pentavalente (Sb, Ta, Nb, W) como en el $NaWO_3$ [36].

La celda ideal de una perovskita tiene una simetría cúbica primitiva, la cual se puede representar de dos formas diferentes, una de ellas es donde las esquinas están ocupadas por cationes A^{m+} , en el centro están los cationes B^{n+} y en las caras los aniones O^{-2} (Figura 2.A). Por otro lado, los cationes B^{n+} se encuentran en las esquinas de la celda cúbica, los cationes A^{m+} están ubicados en el centro de la celda y los aniones O^{-2} en las aristas del cubo (Figura 2.B). El ion A^{m+} tiene una coordinación con 12 iones, B^{n+} con 6 y O^{-2} con 6.

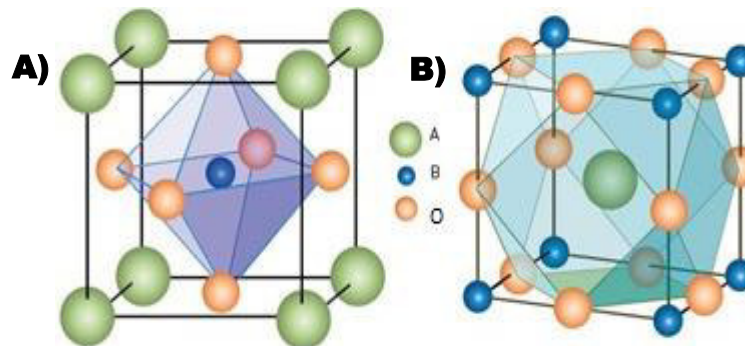
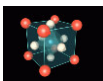


Figura 2.- Estructura tipo perovskita: A) Hueco octaédrico; B) Hueco dodecaédrico.



Sin embargo, la estructura tipo perovskita puede presentar distorsiones, formando estructuras no centro simétricas a bajas temperaturas. Las distorsiones están relacionadas con el tamaño de los iones A^{m+} y B^{n+} , los cuales deben ser adecuados para adaptarse a los sitios generados por el resto de la estructura.

En una estructura perovskita cúbica ideal las longitudes de enlace tiene relación con el parámetro de red, representado con la letra a , el cual se puede calcular utilizando la ecuación 1.

$$a = \sqrt{2r_{A-O}} = 2r_{B-O} \dots \dots \dots (1)$$

donde r_{A-O} es distancia entre el ion A y los oxígenos, r_{B-O} es la distancia entre los iones B y los oxígenos.

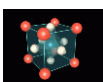
Las longitudes de enlace, el estado de oxidación y el número de coordinación de cada uno de los elementos son características importantes, ya que se debe cumplir con un intervalo de tolerancia para conservar la estructura perovskita estable, este factor de tolerancia se calcula mediante la ecuación 2.

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

donde: R_A , R_B y R_O son los radios de los iones A , B y O respectivamente.

Por lo general existen rangos en el factor de tolerancia que definen si el sistema cristalino de la estructura perovskita es cúbico o se ha distorsionado, es decir, entre $0.9 < t < 1.0$ sistema es cúbico y cuando el valor de $t > 1.0$ se presenta un sistema no centro simétrico, en este caso nos indica que el catión B^{n+} modifica los parámetros de red. Por ejemplo, el BaTiO_3 , donde el valor del factor de tolerancia es $t=1.06$, indica que tienen un sistema no centro simétrico, en este caso un sistema tetragonal [37].

Debido a esta característica muchas investigaciones tienen gran interés en estos materiales por sus amplias aplicaciones, ya que existen diversas soluciones sólidas que cumplen con el límite en el factor de tolerancia manteniendo una estructura tipo perovskita a pesar de la



sustitución parcial de algunos cationes. Algunas de las aplicaciones que se les han dado a varios compuestos que presentan estructura perovskita se mencionan en la Tabla 1[34].

Tabla 1.- Aplicaciones de materiales con estructura perovskita

<i>Aplicación</i>	<i>Compuesto</i>
Capacitor multicapa	BaTiO ₃
Transductores	Pb(Zr,Ti)O ₃
Termistor PTC	BaTiO ₃ dopado
Modulador electroóptico	(Pb,La)(Ti,Zr)O ₃
Switch	LiNbO ₃
Resonador dieléctrico	BaZrO ₃
Resistor de capa fina	BaRuO ₃
Actuador	Pb(Mg,Nb)O ₃
Superconductor	Ba(Pb,Bi)O ₃
Memoria magnética	GdFeO ₃
Láser	YAlO ₃
Ferromagnéticos	(Ca,La)MnO ₃

2.3.- Propiedades eléctricas

Los materiales cerámicos de estructura perovskita pueden tener distintas propiedades tanto mecánicas, ópticas, magnéticas, catalíticas y eléctricas. Dentro de las propiedades eléctricas, los cerámicos con propiedades dieléctricas por su nula transferencia eléctrica, se pueden dividir en tres subgrupos: piezoeléctricos, piroeléctricos y/o ferroeléctricos (Figura 3).

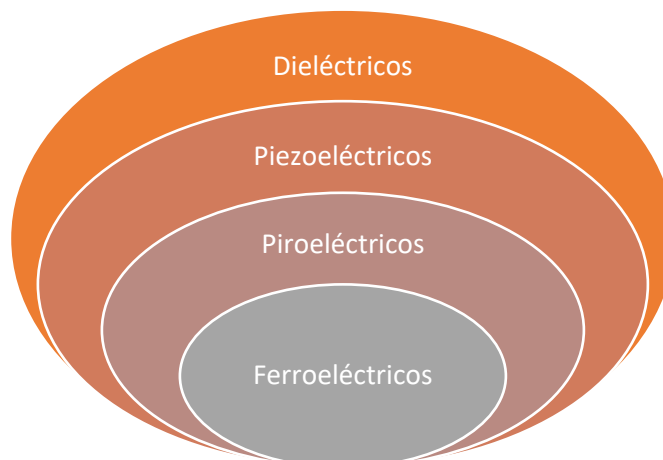
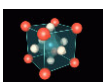


Figura 3.- Clasificación de las propiedades dieléctricas de una cerámica.



2.3.1.- Dieléctricos

La naturaleza de los materiales dieléctricos se puede explicar por medio de la teoría de bandas, donde la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y separada de la banda de conducción por una banda prohibida ancha de más de 2 o 3 eV. La ocupación de las bandas depende de la estructura electrónica de los átomos que conformen al materia, del tipo de enlace y la estructura cristalina, la Figura 4 compara la separación entre la banda de valencia y la banda conductora, llamada banda prohibida, para los tres tipos de materiales [38].

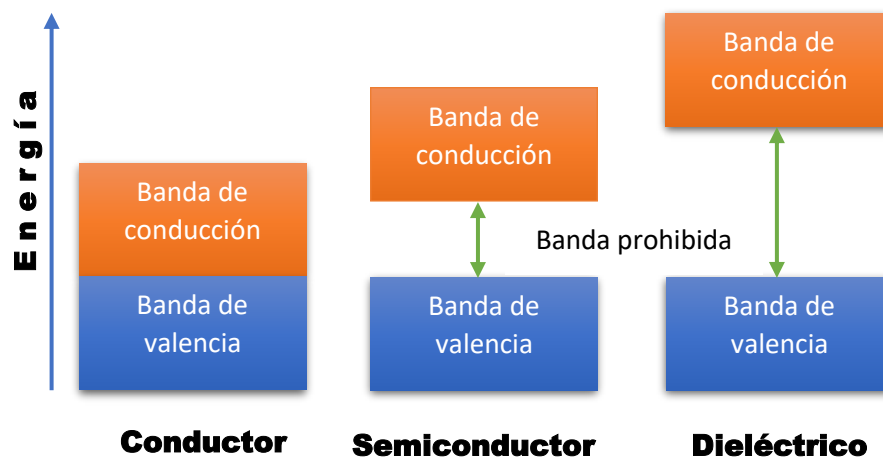
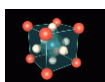


Figura 4.- Esquema para representar el tipo de material con respecto a la teoría de bandas.

Las propiedades físicas importantes de los dieléctricos son la polarización, la dispersión y las pérdidas dieléctricas. La medición de la constante dieléctrica y las pérdidas se realizan en función de la frecuencia y la temperatura, lo cual ayuda a entender los mecanismos de polarización y conducción además de la influencia de las impurezas y las transiciones de fase.

Una de las propiedades más importantes de un dieléctrico es la permitividad, la cual se define como la capacidad de un material a ser polarizado bajo la influencia de un campo eléctrico, como se muestra en la ecuación 3 [38].

$$\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \dots \dots \dots (3)$$



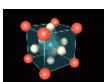
La constante dieléctrica es la razón de la permitividad del material entre la permitividad al vacío (ϵ_0), para $k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, llamada permitividad relativa o constante dieléctrica, la cual se relaciona con propiedades microscópicas como el radio atómico y el momento dipolar, lo que nos lleva a tratar el tema de la polarización bajo la influencia de un campo eléctrico estático a bajas frecuencias [39].

2.3.1.1.- Polarización

La polarización es el resultado de orientar las partículas eléctricamente cargadas bajo la acción de un campo externo. Esto conlleva varios procesos, el primero es la polarización electrónica debido al desplazamiento de electrones en el átomo, proceso que ocurre a frecuencias en el rango de la luz ultravioleta. El segundo es la polarización atómica, causado por el desplazamiento de átomos dentro de la molécula, proceso que se presenta en el rango del infrarrojo. Por último, en los cristales iónicos ocurre un desplazamiento en las posiciones de las celdas causado por el movimiento de los iones, el cual se presenta en el intervalo del infrarrojo lejano.

Cuando el material es heterogéneo, es decir presenta más de dos fases, existe una contribución adicional para la polarización del material, la polarización interfacial. Esta surge a partir de la acumulación de carga entre las fases involucradas y sólo difieren una de la otra en la constante dieléctrica y la conductividad. Sin embargo, si una de las fases tiene una alta conductividad la polarización puede ocurrir muy rápidamente, tanto que se podría observar en el rango de las radio frecuencias [40].

Una alta permitividad hará que se necesite un campo eléctrico pequeño para que la carga eléctrica se pueda almacenar en el material y, por consiguiente, a un potencial menor aumentando la capacitancia del mismo, por ejemplo, un condensador.



2.3.1.2.- Dispersión dieléctrica y pérdidas dieléctricas

La dispersión de la constante dieléctrica a bajas frecuencias depende principalmente de la polarización de las cargas electrónicas, atómicas y espaciales. Bajo la influencia de un campo directo es tratada como un número real. Sin embargo, cuando el campo eléctrico aplicado es alterno la constante dieléctrica consiste en dos componentes, la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ''), según la ecuación de Debye:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \dots\dots\dots (4)$$

donde cada uno de los términos de la permitividad compleja describen el comportamiento de la permitividad a frecuencias bajas o altas, ecuación 5 y 6.:

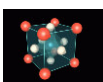
$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots (5)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) + \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots (6)$$

donde τ es el tiempo de relajación, ω es la frecuencia, ϵ es la constante dieléctrica, ϵ' y ϵ'' son el promedio de las pérdidas dieléctricas, que comúnmente se describen en términos de δ que es el ángulo de fase:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \dots\dots\dots (7)$$

La relajación dieléctrica es la causa de una dispersión anómala en el cual la constante dieléctrica decrece con forme incrementa la frecuencia. Desde un punto de vista estructural, la relajación dieléctrica más interesantes es la que involucra la polarización por la reorientación, que a su vez depende de la estructura interna de las moléculas y del arreglo estructural del dieléctrico. En términos de Debye, es el retraso en la respuesta de los dipolos a orientarse en presencia de un campo alterno. Cuando las moléculas polares son muy grandes o la frecuencia del campo alterno es muy alta, el movimiento rotatorio de la molécula no es suficientemente rápido para lograr el equilibrio con el campo [41].



2.3.1.4.- Pérdidas dieléctricas y conducción

Las pérdidas dieléctricas generalmente consisten en dos contribuciones: una debido a la conducción y la otra por el efecto de la relajación, las cuales se pueden describir por medio de la ecuación 8.

$$\tan \delta = \frac{4\pi\sigma}{\omega \epsilon'} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s - \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \dots \dots \dots (8)$$

donde σ es la conductividad; ω es la frecuencia; ϵ' es la permitividad dieléctrica; ϵ_s es la permitividad a bajas frecuencias; ϵ_∞ es la permitividad a altas frecuencias.

Si la parte imaginaria de la constante dieléctrica es proporcional al inverso de la frecuencia, la conducción es independiente y equivalente a la pérdida de energía bajo un campo directo. Las pérdidas debido a la relajación son a causa de la rotación de entidades polares ajenas al material de interés, defectos como impureza-vacancia, impureza-intersticio, polarización del electrodo o debido a la presencia de brechas de aire. En este caso las pérdidas dieléctricas muestran un máximo a cierta frecuencia, en comparación de las pérdidas por conductividad.

A temperatura ambiente y bajas frecuencias (kHz) el segundo término es insignificante y el primero término comienza a predominar por lo que la conductancia puede expresarse como la ecuación 9 [39].

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon' \omega \tan \delta \dots \dots \dots (9)$$

2.3.2.- Piezoeléctricos

Las propiedades piezoeléctricas se pueden describir en términos de cuatro parámetros: desplazamiento eléctrico (D), campo eléctrico (E), deformación o tensión (S) y esfuerzo mecánico o estrés (T). Para describir la relación entre los cuatro parámetros se utiliza un modelo de sistema piezoeléctrico como el de la Figura 5.

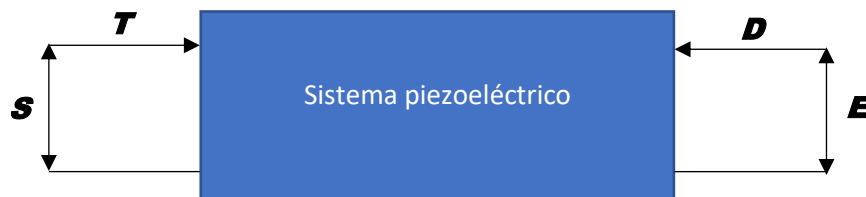
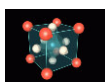


Figura 5.- Sistema piezoeléctrico modelo de dos puertos.



Los cuatro parámetros piezoeléctricos se definen de acuerdo a las ecuaciones 10, 11, 12 y 13.

$$T = c \cdot S \left[\frac{N}{m^2} \right] \dots \dots \dots (10)$$

$$S = s \cdot T [-] \dots \dots \dots (11)$$

$$D = \varepsilon \cdot E \left[\frac{C}{m^2} \right] \dots \dots \dots (12)$$

$$E = \frac{1}{\varepsilon} \cdot D \left[\frac{V}{m} \right] \dots \dots \dots (13)$$

los cuales describir un sistema piezoeléctrico mediante cuatro ecuaciones constitutivas lineales [42], [43]

$$S_i = s_{ij}^D T_j + g_{mi} E_m \dots \dots \dots (14)$$

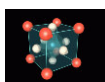
$$E_n = g_{nj} T_j + \frac{1}{\varepsilon_{nm}^T} D_m \dots \dots \dots (15)$$

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \dots \dots \dots (16)$$

$$D_n = d_{nj} T_j + \varepsilon_{nm}^T E_m \dots \dots \dots (17)$$

donde D es el desplazamiento eléctrico, E es el campo eléctrico aplicado, T es el esfuerzo mecánico aplicado y S es la deformación del material. Las ecuaciones constitutivas se describen a partir de diferentes coeficientes piezoeléctricos como, d el coeficiente de distorsión, g el coeficiente de voltaje, s el coeficiente de deformación por unidad de carga aplicada y ε la permitividad, $m, n = 1, 2, 3$ y $i, j = 1, 2, \dots, 6$ indican la dirección de la perturbación y de la respuesta obtenida en el material.

El efecto piezoeléctrico se presenta al aplicar una tensión mecánica produciendo una carga eléctrica o al aplicar un campo eléctrico produciendo una deformación mecánica. Es decir, cuando el material piezoeléctrico se somete a un estrés T , produce una polarización P la cual es lineal en función del estrés: $P=dT$, llamado efecto *directo* como se observa en la Figura 6, en el inciso a) el material se encuentra en reposo; b) el material es perturbado al tensionarlo produciendo una corriente eléctrica; c) se comprime y produce una corriente de signo contrario. En cambio, cuando un piezoeléctrico se somete a un campo eléctrico E , se produce una distorsión mecánica S la cual es lineal en función del campo eléctrico: $S=dE$, llamado *efecto inverso* como ocurre en la Figura 7, en el inciso a) el material se encuentra en reposo;



b) al material se le aplica un campo eléctrico negativo provocando una tensión; c) se perturba con un campo eléctrico positivo y el material se comprime.

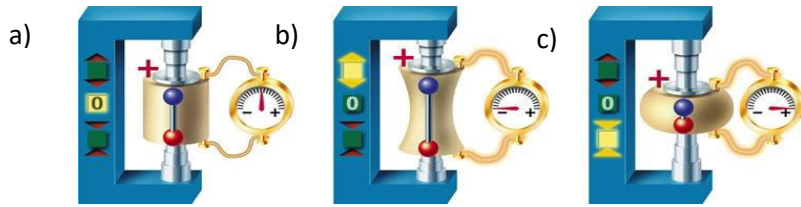


Figura 6.- Efecto directo de un piezoeléctrico.

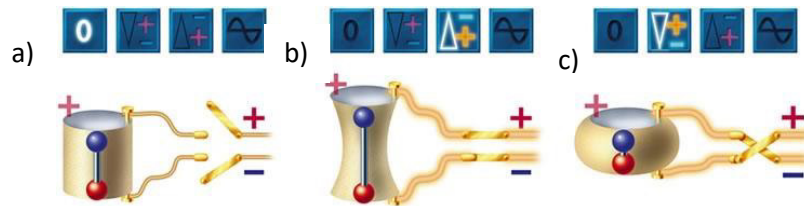


Figura 7.- Efecto inverso de un piezoeléctrico.

2.3.2.1.- Parámetros piezoeléctricos

Distorsión piezoeléctrica

El parámetro de distorsión piezoeléctrica es resultado de la aplicación de un campo eléctrico con una fuerza uniforme sin esfuerzo mecánicos. Se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

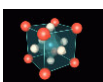
$$d = k \sqrt{\frac{\epsilon^T}{Y^E}} \quad \left[\frac{m}{V} \right] \dots \dots \dots (18)$$

donde ϵ^T es constante dieléctrica a estrés constante, Y^E es módulo de Young a campo eléctrico constante, k es el coeficiente de acoplamiento electromecánico.

Voltaje de salida

El coeficiente de voltaje de salida se refiere a la fuerza del campo que resulta de una deformación mecánica uniforme aplicada bajo ningún desplazamiento eléctrico, descrito por la siguiente ecuación.

$$g = \frac{d}{\epsilon^T} \quad \left[\frac{V \cdot m}{N} \right] \dots \dots \dots (19)$$



donde d es la distorsión dieléctrica y ε^T es la permitividad dieléctrica a esfuerzo mecánico constante.

Coefficiente de acoplamiento electromecánico

Representa la eficiencia piezoeléctrica de un material, es decir, el aprovechamiento al convertir energía eléctrica en energía mecánica, el cual se define como la raíz cuadrada de la energía acumulada dentro del cristal en forma mecánica entre la energía eléctrica suministrada al material. El coeficiente de acoplamiento electromecánico depende de los modos de resonancia. Por ejemplo, para el caso de un disco el coeficiente se describe mediante las ecuaciones 20 y 21.

$$k_{ij} = \sqrt{\frac{\text{energía mecánica almacenada}}{\text{energía eléctrica aplicada}}} \quad \text{Efecto directo..... (20)}$$

$$k_{ij} = \sqrt{\frac{\text{energía eléctrica almacenada}}{\text{energía mecánica aplicada}}} \quad \text{Efecto indirecto..... (21)}$$

donde i es el eje en el que se genera la respuesta mecánica o eléctrica; j el eje en el que se aplica un esfuerzo mecánico o una carga.

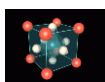
Factor de calidad mecánico

La respuesta de los materiales piezoeléctricos no es plana, es decir, existen frecuencias a las cuales la transferencia de energía eléctrico-mecánica es máxima, llamada frecuencia de resonancia o natural, f_0 , mientras que para otras frecuencias la energía es mínima [44].

$$Q_m = \frac{\omega_0}{2\Delta\omega} \dots\dots\dots (22)$$

donde ω_0 es la frecuencia de resonancia eléctrica y $\Delta\omega$ es el rango de frecuencias a las que el sistema responde significativamente.

Cabe mencionar que el inverso del factor de calidad mecánico, Q_m^{-1} es igual a las pérdidas mecánicas, $\tan \varphi$, cuando se tiene un método resonante rectangular. El valor de Q_m es muy importante para evaluar la magnitud del desplazamiento resonante y de tensión [45].



2.3.2.2.- Métodos de Resonancia

Los cerámicos piezoeléctricos tienen varios modos de vibración que dependen de la forma del material, la orientación de la polarización y de la dirección del campo eléctrico aplicado. Cada una de estos modos vibracionales tiene una única frecuencia de resonancia y ciertas características piezoeléctricas que se pueden observar mientras el cerámico no sobrepase su temperatura de Curie (T_c).

El acoplamiento del campo eléctrico con el esfuerzo mecánico, que se define en las ecuaciones constitutivas lineales, significa que una onda de esfuerzo mecánico se puede generar en un material a una frecuencia ω provocada por un campo eléctrico con la misma frecuencia ω . Se puede producir una variedad de geometrías de resonancia que se pueden reducir a geometrías de resonancia común de una dimensión determinada para caracterizar materiales piezoeléctricos junto con la dirección de polarización y las relaciones de aspecto recomendadas. La relación de aspecto se elige para garantizar que los modos de resonancia estén bien separados y que el movimiento deseado se realice principalmente en la dirección específica [46].

En la Tabla 2 se recopilan los modos de vibración dependiendo de la forma del material, donde se describe la relación entre la frecuencia de resonancia y los parámetros piezoeléctricos [47].

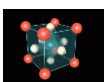
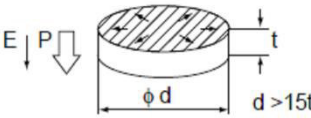
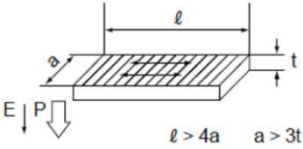
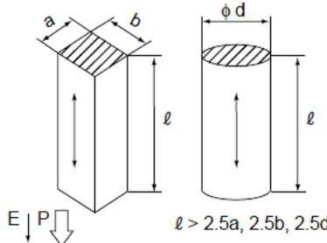
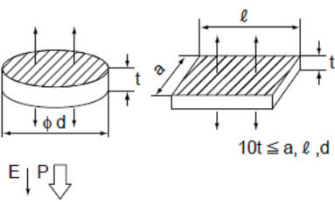
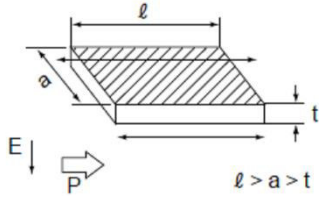
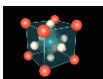


Tabla 2.- Métodos de resonancia

Modo de Vibración	Forma del material	Frecuencia de resonancia	Constantes piezoeléctricas					
			k	d	g	Y^E	ϵ^T	N
Radial		$\frac{N_p}{d}$	k_p	d_{31}	g_{31}	Y_{11}^E	ϵ_{33}^T	N_p
Longitudinal (eje 1)		$\frac{N_{31}}{l}$	k_{31}	d_{31}	g_{31}	Y_{11}^E	ϵ_{33}^T	N_{31}
Longitudinal (eje 3)		$\frac{N_{33}}{l}$	k_{33}	d_{33}	g_{33}	Y_{33}^E	ϵ_{33}^T	N_{33}
Espesor		$\frac{N_t}{t}$	k_t	d_{33}	g_{33}	Y_{33}^E	ϵ_{33}^T	N_t
Cizalla		$\frac{N_{15}}{t}$	k_{15}	d_{15}	g_{15}	Y_{44}^E	ϵ_{11}^T	N_{15}

2.3.3.- Ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son uno de los dieléctricos no lineales más comunes. Además de la dependencia que tiene la permitividad dieléctrica con respecto a la intensidad de campo eléctrico, otra de las características esenciales de esta clase de dieléctricos es la histéresis que



forman al estar bajo la influencia de un campo eléctrico alterno [48]. Esto se debe al momento dipolar espontáneo que puede presentar y la reversibilidad en la dirección del mismo, debido a un campo eléctrico externo [49]. Una de las ventajas que proporcionan este tipo de materiales es una elevada y eficiente transformación electromecánica de la energía.

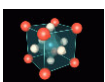
2.3.3.1 Dominios ferroeléctricos y ciclo de histéresis

El momento dipolar eléctrico espontáneo que presentan estos materiales se alinea uniformemente sólo en algunas regiones del cristal, mientras que en otras la polarización espontánea puede ser en dirección opuesta. Estas regiones con polarización uniforme son llamadas dominios ferroeléctricos, mientras que la interfase entre ellas son llamadas pared de dominio.

Los multidominios en el material se pueden explicar desde dos perspectivas, fenomenológica y microscópica. Fenomenológicamente la aparición de muchos dominios es debido a un estado de mínima energía. Microscópicamente se dan dos propuestas: la primera es que los dominios son causados por un cambio en la fuerza electrostática interna en las caras del cristal, y esto sucede gracias a la polarización espontánea o transformación del cristal desde el estado paraeléctrico al ferroeléctrico; la segunda es que, la estructura de los dominios es causada por defectos y las tensiones internas en un cristal, exhibiendo piezoelectricidad en un estado paraeléctrico, en decir, los dominios ferroeléctricos dependen de la estructura del cristal.

Algunos factores estructurales causan distorsiones en las paredes para ser lo más pequeñas posibles y la componente de la polarización a lo largo de la dirección normal de la pared sea continua.

Para observar los ciclos de histéresis se aplica un voltaje alterno a través de un par de electrodos que se encuentran en la superficie de la muestra [16].



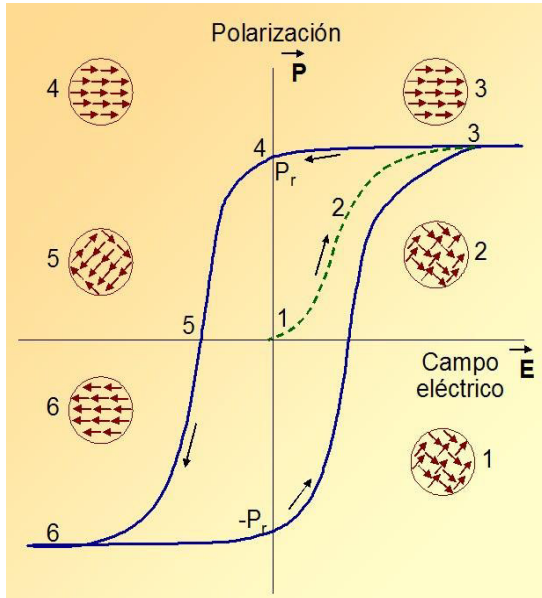


Figura 8.- Ciclo de histéresis característico de un material ferroeléctrico.

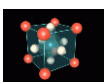
En la Figura 8 se ejemplifica el comportamiento de histéresis de un material ferroeléctrico. El punto 1 muestra los dominios ferroeléctricos orientados al azar. En el punto 2 se observa que al aplicar un campo eléctrico de baja intensidad los dipolos no se pueden reorientar. Sin embargo, en el punto 3 la fuerza del campo eléctrico es lo suficientemente fuerte para que los dipolos se orienten en la dirección del campo hasta llegar a la saturación. En el punto 4 se observa que al invertir el campo eléctrico algunos dipolos no regresan a su estado original, llamada polarización remanente. En el punto 5 se

ha logrado revertir la polarización de los dipolos, la energía necesaria para reducir la polarización del material a cero se llama campo coercitivo. El punto 6 es la polarización de saturación en dirección contraria al punto 3 [50].

Considerando que el momento dipolar resulta del desplazamiento de uno de los iones dentro de la red cristalina, estos provocan vibraciones a temperaturas finitas. Un ejemplo es el BaTiO_3 , que exhibe un desplazamiento iónico a temperatura ambiente. Por esta razón, las estructuras son deformadas, esto ocurre en las cerámicas que, aunque son duras mecánicamente, se expanden o contraen dependiendo del cambio en los parámetros, esto quiere decir que los materiales ferroeléctricos presentan un dipolo espontáneo solo en un intervalo de temperatura, donde sufre una transición de fase [49].

2.4.- Transiciones de fase

La física detrás de las transiciones de fase en un sólido es uno de los problemas fundamentales en el estudio de los ferroeléctricos, la estructura cristalina de un material es diferente fuera de la temperatura a la cual ocurre la transición, donde se observa que sus propiedades macroscópicas cambian drásticamente, por lo que existen muchas explicaciones.

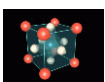


Durante la transición paraeléctrica-ferroeléctrica, la simetría va disminuyendo hasta llegar a un estado de polarización espontánea. Sin embargo, dentro de la fase ferroeléctrica existen otras transiciones estructurales [48].

Las transiciones de fase dentro de una estructura tipo perovskita dependen de algunos factores como la temperatura y la composición química del material. Por lo que podemos modificar dichas transiciones o crear coexistencias de fases cristalinas para incrementar las propiedades eléctricas de las cerámicas variando, principalmente, la composición química. El aumento en las propiedades debido a la formación de coexistencias de fases se debe al aumento en el número de direcciones a las que se puede polarizar el material.

Existen dos fenómenos estructurales que promueven un aumento en los valores de los coeficientes piezoeléctricos de materiales ferroeléctricos. Uno es conocido como transición de fase polimórfica (*PPT* por sus siglas en inglés, *Polimorphic Phase Transition*), en la cual se ha observado que la transición es dependiente de la temperatura sin que la composición de la solución sólida influya mayoritariamente. Por el contrario, una transición de fase morfotrópica (*MPB* por sus siglas en inglés *Morphotropic Phase Boundary*), donde se ha observado que la transición es dependiente de la composición mayoritariamente sin que la temperatura sea un factor importante.

Una solución sólida que ejemplifica muy bien una *MPB* es el titanato-zirconato de plomo (PZT). En la Figura 9 se muestra la separación entre la fase romboédrica rica en Zr y la fase tetragonal rica en Ti del PZT, siendo un intervalo de composición muy estrecho. Este límite de fase no está bien definido debido a su coexistencia de fases cristalinas asociada, cuyo ancho depende de la homogeneidad de la composición y de las condiciones de procesamiento de la muestra. La A_0 =Fase ortorrómbica antiferroeléctrica; PC= Cúbico paraeléctrico; FR_{HT} =Fase romboédrica ferroeléctrica a alta temperatura; FR_{LT} =Fase romboédrica ferroeléctrica a baja temperatura; FT=Fase tetragonal ferroeléctrica; MPB= Transición de fase morfotrópica [36].



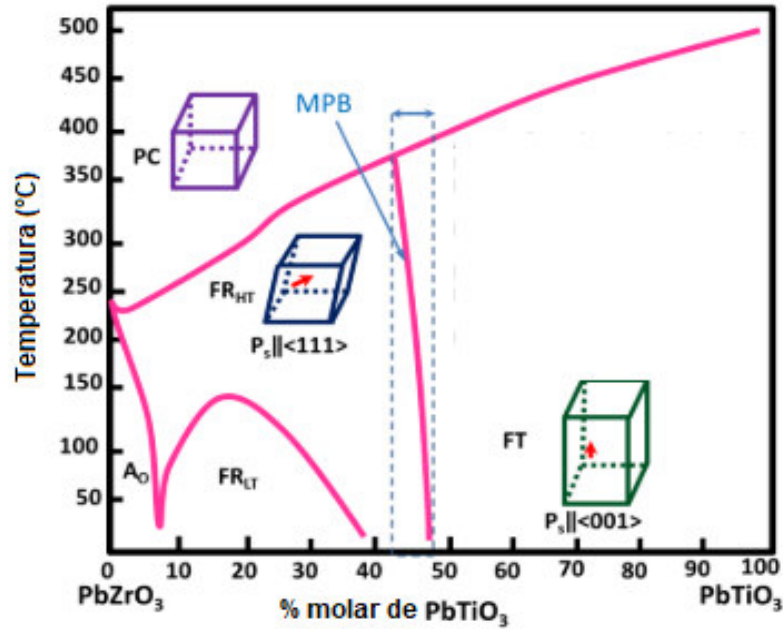


Figura 9.- Diagrama de fases del PZT.

Otro ejemplo es el BaTiO₃, en la Figura 10 se observan cuatro cambios estructurales, a bajas temperaturas. A -100°C aproximadamente se presenta la fase romboedral, por encima de esta temperatura hasta los 0°C la fase ortorrómbica. En el intervalo entre 0°C hasta los 120°C existe la fase tetragonal y a temperaturas mayor a 120°C la fase cúbica [20].

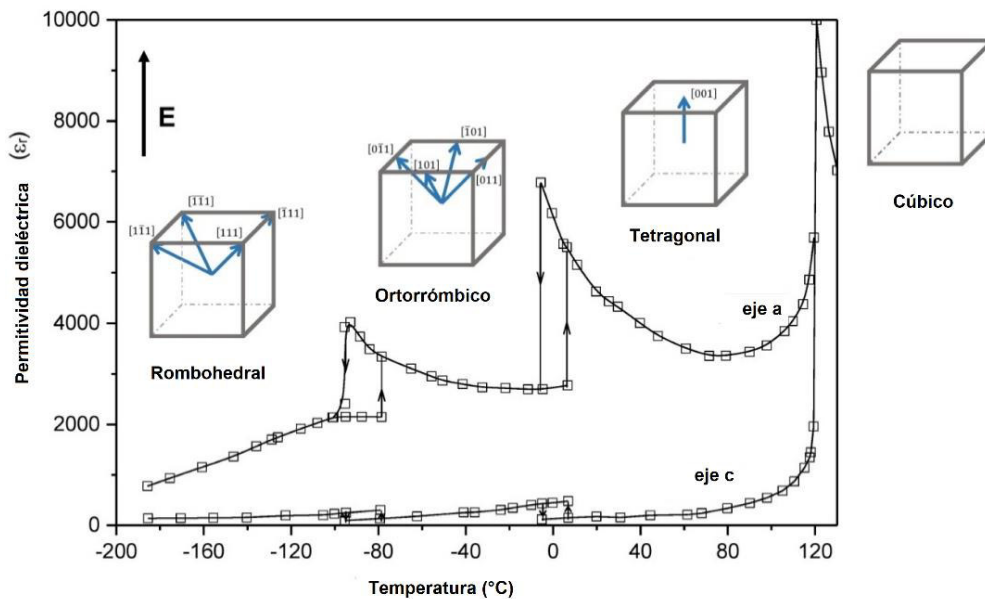
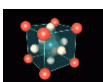


Figura 10.- Diagrama de fases del BaTiO₃.



También existen diagramas de fase de soluciones sólidas libres de plomo donde se aprecia la coexistencia de fases, como es el caso del $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (BCTZ) donde se ha identificado una MPB entre las composiciones $x=0.1-0.15$ mol [20]. Otra composición que ha sido reportada es el $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, en donde se determinaron dos coexistencias de fase: tetragonal-ortorrómbica ($0.02 < x < 0.05$) y ortorrómbico-romboédrica ($0.05 < x < 0.07$). En este intervalo de composiciones los valores del coeficiente de acoplamiento electromecánico están entre 0.42 y 0.49 y de la constante dieléctrica d_{33} entre 312 pC/N y 365 pC/N [51].

2.5.- Métodos de síntesis

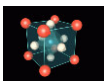
Las cerámicas avanzadas dependen en gran parte al método de síntesis, hoy en día se han creados métodos de química suave para tener un mejor aprovechamiento de la energía, el tiempo y los costos de producción [52].

2.5.1.- Estado sólido

El método por estado sólido es uno de los más usados y más antiguos en la síntesis de cerámicos. Para este método se requiere largos periodos de calcinación a altas temperaturas ($>1000^\circ\text{C}$) y se obtienen tamaños de grano del orden de micras. Uno de los puntos importantes en este proceso es la superficie de contacto, por lo que moler los precursores anticipadamente es de gran ayuda. En particular, el proceso es muy lento debido a la difusión entre fases sólido-sólido de los reactivos, pues el primer paso es fundir la interfase. Una de las principales desventajas es que la difusión no se logra a nivel atómico lo que provoca poco control estequiométrico y limitada pureza de los productos.

2.5.2.- Sol-Gel

El método por sol-gel consiste en realizar una mezcla homogénea de los reactivos precursores, esta solución se va evaporando para formar una fase viscosa que contenga las partículas de dimensiones coloidales, llamado sol, que posteriormente se transformará en un sólido amorfo transparente, homogéneo llamado gel. Por último, para cristalizar el producto,



el gel se calcina para quitar la parte orgánica y evaporar los componentes volátiles atrapados en los poros del gel o hidróxidos enlazados químicamente [53].

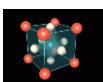
2.5.3.- Pechini

El método por Pechini o citratos es una variante del sol-gel, el cual utiliza ácidos carboxílicos y polialcoholes para la formación de una resina polimérica. El ácido carboxílico funciona como un agente quelante para formar un complejo con los cationes, uno de los agentes más comunes en este tipo de reacciones es el ácido cítrico que tiene tres grupos carboxilos por cada molécula, aunque se puede utilizar el ácido tartárico o el ácido poliacrílico.

Otra de las reacciones que ocurren con los ácidos carboxílicos es una esterificación, reacción de condensación que se lleva a cabo en presencia de un alcohol, el más utilizado para la reacción de Pechini es el etilenglicol con tres grupos hidróxido, pero se pueden utilizar con cadenas más cortas como el glicerol o más largas como el polivinil alcohol o el polietilenglicol [53].

2.5.4.- Hidrotermal

Este método utiliza altas presiones, donde el agua tiene dos funciones, como medio transmisor de presión y como disolvente. La solubilidad de los reactivos depende de la presión y la temperatura, por lo que marca un punto importante en la homogeneidad de la reacción. Para que el proceso se lleve a cabo se necesita disolver los reactivos en agua y utilizar un reactor especial que se conecte a un controlador de presión, este se coloca dentro de un horno a una temperatura entre 100 - 500 °C. Si los reactivos no fueron solubles en agua se utilizan sustancias mineralizadoras, como hidróxidos, para aumentar su solubilidad. Una de las ventajas de este método de síntesis es que aplicar altas presiones disminuye la temperatura de síntesis en comparación con el método de estado sólido convencional.



2.5.5.- Hidrotermal asistido por microondas

Las microondas son una de las herramientas más eficaces a la hora de sintetizar materiales orgánicos e inorgánicos. Los tiempos de reacción son muy bajos en comparación a cualquier otro método de síntesis y mejora mucho el rendimiento.

Esto se logra al emplear un calentamiento desde el seno de la reacción gracias a la interacción de las moléculas con las microondas creando un campo eléctrico oscilante, el cual se acopla a dipolos o iones en un material cuyos movimientos continuos intentan seguir el campo alterno. El éxito de este calentamiento depende de la frecuencia de las microondas (300 MHz-3GHz) para que los dipolos o iones entren en resonancia con el campo y puedan absorber energía, generando calor [53].

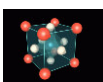
2.5.6.- Combustión

El método de autopropagación o combustión es uno de los métodos más rápidos y baratos que existen, este tipo de reacciones se llevan a cabo en cuestión de minutos e incluso segundos. Mediante esta técnica, los materiales se sintetizan a partir de reacciones exotérmicas autosostenidas en lugar de un tratamiento térmico prolongado en un horno. Una vez que los reactivos se encienden, se produce una gran cantidad de energía térmica para ayudar a que continúe la reacción.

Debido a que las reacciones de combustión ocurren rápidamente, un estado de no equilibrio generalmente está involucrado en la síntesis y se caracteriza por altas temperaturas y altas tasas de calentamiento o enfriamiento, lo que ofrece una oportunidad para controlar la microestructura de los productos [54].

2.6.- Sinterización

El proceso de sinterización es un tratamiento térmico utilizado para disminuir la porosidad de un material y transformarlo en un cuerpo sólido denso. Una de las principales razones por las que se utiliza es para controlar el tamaño de grano, ya que al someter la muestra a un



tratamiento térmico los granos comienzan a fusionarse aumentando su tamaño, parte crucial en los materiales cerámicos piezoeléctricos. La cantidad de porosidades dependerá del tamaño y la distribución del polvo y del método de conformación [55].

2.6.1.- Transporte de materia

La sinterización es posible solo si los granos pueden difundirse para formar cuellos que unan las partículas entre otras. El transporte de materia puede ocurrir en fase vapor o líquido. Muchos mecanismos son activados térmicamente para superar la barrera de potencial entre el estado inicial y el de alta energía y finalmente llegar al estado de baja energía donde se observa que el material está densificado. La difusión en los cerámicos es muy rápida, por lo que existe una relación de temperaturas entre los 0.6 y 0.8 T_F , donde T_F es el punto de fusión del material en Kelvin (K), para lograr una buena sinterización.

La Figura 11 representa el proceso de sinterización, en el inciso A se observa el punto de contacto inicial, en el cual no se ha realizado ningún tratamiento térmico; en el inciso B las partículas forman un cuello entre ellas para comenzar la transferencia de material al aumentar la temperatura; en C se aprecia que la transferencia de material va aumentando el punto de contacto; por último, en D se observa un tamaño de grano superior al inicial debido a la fusión.

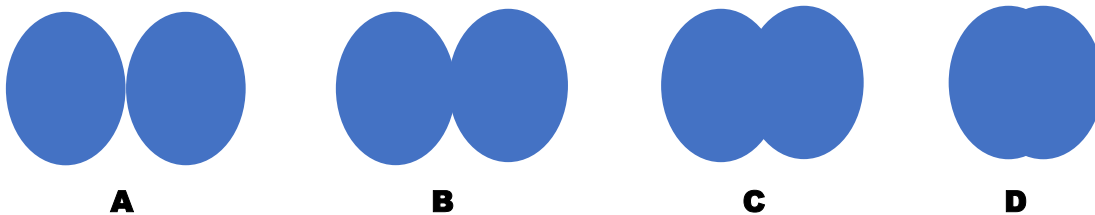
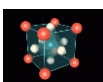


Figura 11.- Modelo de esferas que representan el proceso de sinterización.

2.6.2.-Densificación

El proceso de sinterización abarca cuatro fenómenos:

- Consolidación: desarrollo de cuellos que fusionan las partículas entre ellas.
- Densificación: reducción de los poros, además de una contracción del material.



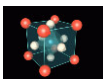
- Crecimiento de grano: crecimiento de las partículas al eliminar fronteras de grano.
- Reacción fisicoquímica: los polvos después de estar bajo una consolidación [56].

2.7.- Aplicaciones

Las aplicaciones de las cerámicas piezoeléctricas se pueden clasificar con base en su efecto directo, indirecto o mixto para la transformación de la energía, la Tabla 3 muestra un resumen de algunas de ellas [38], [43], [57].

Tabla 3.- Aplicaciones de los materiales cerámicos piezoeléctricos

<i>Conversión</i>	<i>Aplicación</i>	<i>Material</i>
Efecto Directo	Acelerómetros	PZT
Transducción mecano-eléctrica	Detonadores	Pb(NbO ₃) ₂
	Encendedores	PZT, BaTiO ₃
	Micrófonos	PZT
	Medidores de tensión y frecuencia cardiaca	PZT
Efecto Indirecto	Cascos acústicos	PZT
Transducción electro-mecánica	Bombas cardiacas	PZT
	Altavoces	PZT
	Generadores de sonar	PZT, BaTiO ₃
	Limpiadores ultrasónicos	PZT
Efecto Mixto	Sensores de flujo ultrasónico	PZT, BaTiO ₃
Transducción electro-mecano- eléctrica	Filtros de ondas	PZT
	Líneas de retardo en TV	PZT
	Sistemas ecógrafos	PZT



2.7.1.- Transductores

En términos generales, un transductor es un dispositivo que transforma una magnitud física en otra (mecánica, térmica, magnética, eléctrica u óptica). Algunos ejemplos de transductores son los sensores o actuadores. En cuanto a los transductores piezoeléctricos, estos deben cumplir con ciertas características para determinar las condiciones de operación (Figura 12) [46].






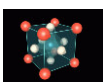
Figura 12.- Transductor piezoeléctrico [75].

2.7.1.1.- Sensores

Un sensor es un dispositivo capaz de recibir información del exterior y transformarla en una señal eléctrica. Este tipo de sensores son muy versátiles para medición de diferentes procesos o variables (presión, fuerza y movimiento), es por eso que son utilizados en diferentes campos como medicina e industria (Tabla 4).

Tabla 4.- Tipos de sensores piezoeléctricos

<i>Tipo de sensor</i>	<i>Descripción</i>	<i>Figura</i>	<i>Referencia</i>
Presión	Un sensor de presión está encargado de medir la presión de gases o líquidos y pueden ser de alta y baja impedancia		[58]
Fuerza	Los sensores de fuerza se utilizan para medir la presión dinámica y fuerza de tracción.		[59]
Acelerómetro	Existen diferentes tipos de acelerómetros piezoeléctricos como son: sellados en acero inoxidable, con agujeros pasantes, triaxiales, etc., una de las aplicaciones más comunes es la medición de vibraciones en máquinas.		[60]



2.7.1.2.- Actuadores

Un actuador piezoeléctrico es un dispositivo que produce movimiento aprovechando el fenómeno de la piezoelectricidad. Su principal uso es en motores de inyección directa, los cuales tienen una forma similar a una válvula, este tipo de dispositivos consigue una presión de hasta 2 000 bares con tan solo apilar elementos piezoeléctricos que muevan las agujas dentro del inyector (Figura 13). Los actuadores piezoeléctricos comparados con las válvulas magnéticas, son aproximadamente tres veces más rápidos y permiten múltiples descargas [61].



Figura 13.- Actuador [65].

2.7.2.- Generadores

Los generadores de energía han ganado una gran importancia actualmente. Existen tres métodos para la generación de energía: Electromagnético, electrostático y piezoeléctrico. Uno de los generadores de energía piezoeléctrico más populares es conocido como “Cantilever”, el cual es excitado por una vibración mecánica (Figura 14). La deformación curva la barra y origina una tensión en la capa superior y compresión en la capa inferior, lo que ocasiona una diferencia de potencial entre ellas [62].

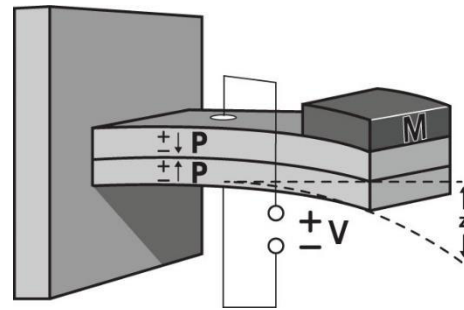
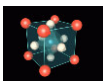
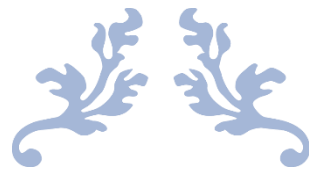


Figura 14.- Generador de energía piezoeléctrico.





CAPÍTULO III. METODOLOGÍA



Las propiedades de los materiales están íntimamente relacionadas con la composición química y los procesos de obtención, es decir, dependen del método de síntesis y el tratamiento térmico. Estas variables influyen tanto en la pureza, el tipo de estructura y microestructura.

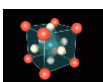
3.1.- Síntesis

Para obtener la solución sólida $(1-y)[(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3]-y[Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3]$, $[1-yKNLNS-yBBNZ]$, donde $y = 0, 0.020, 0.025, 0.030, 0.035, 0.040, 0.045$ y 0.050 , y posteriormente $0.98(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{1-x}Sb_xO_3]-0.02Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3 [0.98KNLN_{1-x}S_x-0.02BBNZ]$, donde $x = 0.04, 0.055, 0.06, 0.065, 0.07$ y 0.08 , se utilizó el método convencional por estado sólido, ya que ayuda a obtener tamaños de grano del orden de micras, característica que impulsa las propiedades piezoeléctricas (Figura 15). El uso de este método es debido a lo simple y barato en comparación a los de química suave, base de una producción a gran escala.

Los precursores utilizados fueron: carbonato de potasio (K_2CO_3 , JT Baker, 99.8%), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Merck, 99.5%), carbonato de litio (Li_2CO_3 , Sigma-Aldrich, 99.997%), carbonato de bario ($BaCO_3$, Sigma-Aldrich, 99%), óxido de niobio (Nb_2O_5 , Sigma-Aldrich, 99.99%), óxido de bismuto (Bi_2O_3 , Sigma-Aldrich, 99.9%), óxido de antimonio (Sb_2O_5 , Sigma-Aldrich, 99.99%) y óxido de circonio (ZrO_2 , Sigma-Aldrich, 99%).

3.2.- Sinterización

Para obtener muestras densas los polvos se sometieron a un proceso de molienda por 12 horas y posteriormente se aplicó una presión uniaxial a 260 MPa para conformar los polvos en discos con dimensiones aproximadas de 13 mm de diámetro y 2 mm de espesor. El tratamiento térmico para la densificación de la solución sólida $1-yKNLNS-yBBNZ$ empleó temperaturas entre $1120^\circ C$ y $1180^\circ C$ dependiendo la cantidad de BBNZ. En cuanto a la segunda solución sólida, $[0.98KNLN_{1-x}S_x-0.02BBNZ]$, se sintetizaron a $1120^\circ C$. Ambas familias se sometieron a este proceso por 4 horas. Al finalizar la sinterización se midió la



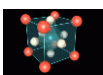
densidad de las pastillas utilizando el método de Arquímedes. Estos procesos se muestran en la Figura 16.



Figura 15.- Esquema del proceso de sinterización de las cerámicas.



Figura 16.- Esquema del procesamiento de muestras densas de las cerámicas



3.3.- Caracterización estructural y microestructural

Las pastillas densificadas se analizaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance (*Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany*; radiación CuK_{α} , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), con un intervalo de análisis de 20° – 80° (2θ). En cuanto al análisis microestructural, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB) JEOL-J7600F, Tokio, Japón (Figura 17).

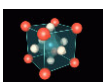


Figura 17.- Difractómetro Bruker D8 Advance y JEOL-J7600F.

3.4.- Caracterización eléctrica (ferroeléctrica, piezoeléctrica y dieléctrica)

Para caracterizar las propiedades eléctricas se colocó un electrodo de plata en ambas caras de la pastilla y después se sometieron a un tratamiento térmico a 500°C por 30 minutos. En el caso de las propiedades piezoeléctricas se polarizaron las muestras aplicando un campo eléctrico de 4 kV/mm por 30 min. La Figura 18 muestra el proceso para medir cada una de las propiedades eléctricas de interés.

Los ciclos ferroeléctricos se midieron utilizando una estación de trabajo RT66B aplicando un campo eléctrico para polarizar la muestra y observar principalmente el campo coercitivo (E_c), la polarización de saturación (P_s) y la polarización remanente (P_r), ya que estos determinan el voltaje necesario para orientar los dipolos dentro de la muestra. Para medir las propiedades piezoeléctricas se utiliza un equipo *PiezoMeter System PM300 (PIEZOTEST Ltd)*, en el cual se determina el d_{33} , t_{δ} y C . En el caso del d_{31} y k_p se aplica un método iterativo



que analiza los valores de impedancia compleja obtenidos de un analizador Agilent 4294A. De igual forma, la permitividad dieléctrica relativa se determinó mediante el analizador de impedancias a diferentes frecuencias [63].

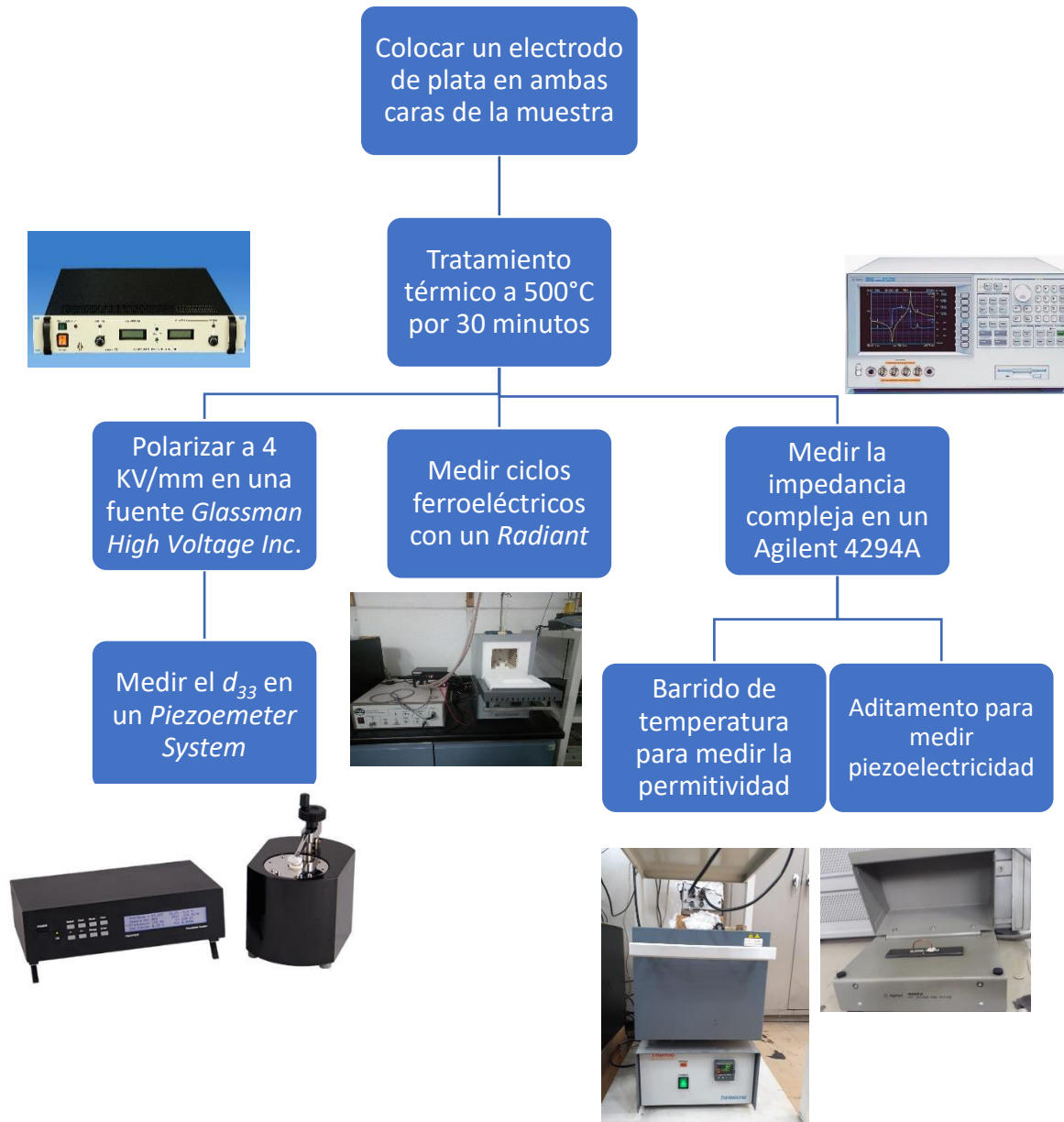
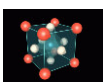


Figura 18.- Esquema del proceso para medir propiedades eléctricas.





CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS



4.1.- Solución sólida $(1-y)[(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3]-y[Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3]$ [(1-y)KNLNS-yBBNZ]

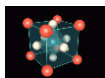
La solución sólida $(1-y)[(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3]-y[Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3]$, [(1-y)KNLNS-yBBNZ] se sintetizó por el método de estado sólido donde $y= 0.0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05$. Se observó que la sustitución de KNLNS por BBNZ provocó un cambio en la temperatura de sinterización del $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3$, es decir, conforme aumentó la cantidad de BBNZ en la solución sólida la temperatura de sinterización incrementó, este fenómeno se relacionó con el cambio en el punto de fusión en cada composición. La Tabla 5 recopila los datos de la temperatura de sinterización empleada y el porcentaje de densificación de cada composición, este último fue calculado a partir de la densidad experimenta obtenida mediante el método de Arquímedes para las pastillas sinterizadas y la densidad experimental de los polvos.

Tabla 5.- Temperaturas de sinterización y densidad de cada composición.

Composición y	Temperatura de sinterización (°C)	% de densificación
0.000	1120	92
0.020	1135	98
0.025	1145	96
0.030	1155	96
0.035	1155	96
0.040	1165	98
0.045	1175	98
0.050	1180	98

4.1.1.- Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de DRX de la solución sólida $(1-y)[(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3]-y[Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.5}ZrO_3]$, [(1-y)KNLNS-yBBNZ], conformada en una geometría de pastillas, se muestra en la Figura 19. Las reflexiones que se observan en los difractogramas de cada composición son características de una estructura tipo perovskita, sin embargo para las muestras con $y=0.045$ y 0.05 los difractogramas presenta pequeños pico que hacen referencia a impurezas dentro del material, la cual en la literatura se ha identificado como



$\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ [23], la segregación de esta fase puede atribuirse al límite de solubilidad entre el BBNZ y el KNLNS.

Al analizar los patrones de difracción se observó cambios en las intensidades de algunas reflexiones. Un acercamiento a los máximos que corresponden al plano (002)/(200), lado derecha de la Figura 19, muestran una dependencia con la cantidad de BBNZ agregado, por lo que se propuso un cambio de estructural importante

La descripción del cambio estructural de la solución sólida $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$ se basó en un estudio realizado anteriormente sobre cerámicos piezoeléctricos con composición $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (KNNS), donde se muestra el patrón de difracción de rayos X, la reflexión de mayor intensidad se da en el plano (002) en comparación al (200), por lo que concluyen que la estructura perovskita posee una fase cristalina ortorrómbica [64]. Este comportamiento se observó en el difractograma del compuesto $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3$, compuesto base de esta investigación, lo que indicó que la adición del Li^{1+} en la posición A de la perovskita no tuvo un efecto importante en las características estructurales.

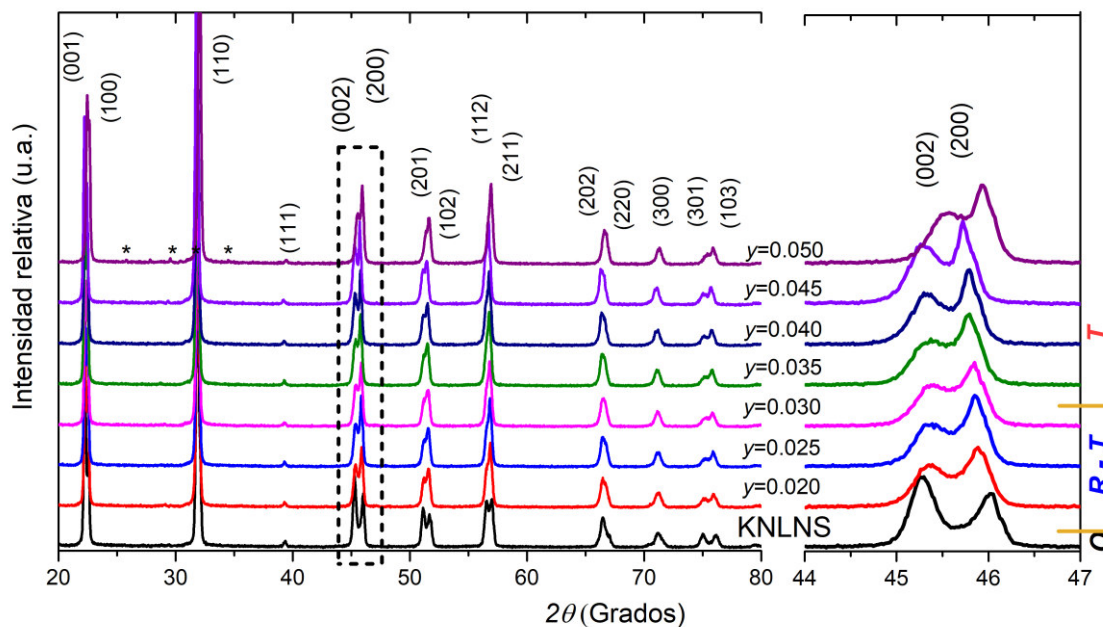
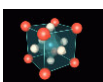


Figura 19.- Patrones de difracción de las soluciones sólidas $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$.

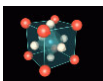


En la literatura también se encontró el análisis del efecto que causa la sustitución de KNNS por $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ (BNZ). En este caso, la solución sólida $(1-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ con un valor de $x < 0.03$ no presenta cambios estructurales significativo, por lo que se conserva la fase cristalina ortorrómbica. Comparando los resultados de la literatura con los de esta investigación, se observaron cambios estructurales al sustituir KNLNS por $\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ (BBNZ) desde $y = 0.020$, ya que las intensidades de las reflexiones (002)/(200) se invirtieron, pero sin definir cada uno de los planos cristalográficos involucrados. El artículo de referencia mostró este mismo cambio entre $0.03 < x < 0.05$, donde se propuso una coexistencia de fases romboédrica-tetragonal.

Para este proyecto de tesis la coexistencia de fases cristalográficas romboédrica-tetragonal se encontró entre las composiciones $0.02 < y < 0.035$, y a partir de $y > 0.035$ las intensidades de los planos (002)/(200) se invierten totalmente, característica que se observa en una estructura perovskita con fase tetragonal [65].

4.1.2.- Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis por MEB muestra la morfología de los granos, descrita por cubos bien definidos. Con la ayuda del programa *ImageJ* se realizó la estimación del tamaño promedio de grano para cada una de las composiciones. La Figura 20.a corresponde a la micrografía del KNLNS puro que muestra un tamaño de grano mayor a 4 micras. En las Figura 20.b-h se puede observar que conforme se agregó BBNZ disminuye drásticamente el tamaño de grano (Tabla 6). Esto se atribuye a que los cationes sustituyentes son más grandes, lo que provoca que la difusión sea complicada durante la sinterización y por lo tanto se formen granos más pequeños. Esta característica influye directamente en las propiedades del material, aunque preferentemente se necesitan granos con dimensiones de varias micras para que las propiedades piezoeléctricas sean óptimas, los granos pequeños promueven una mayor homogeneidad en la densificación del material, disminuyendo la porosidad.



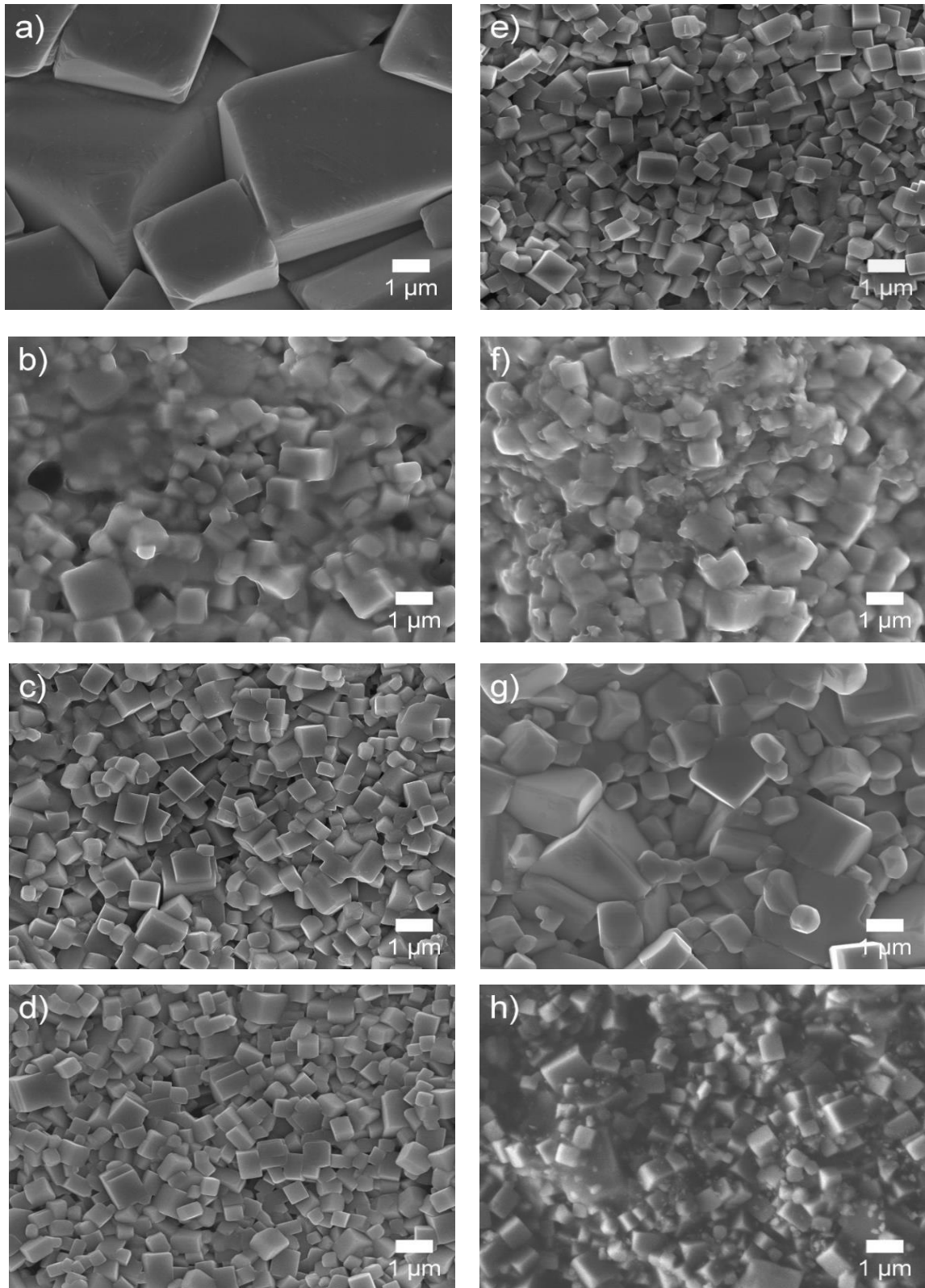


Figura 20.- Microscopía de la solución sólida $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$ con $y=$ a) 0, b) 0.02, c) 0.025, d) 0.03, e) 0.035, f) 0.04, g) 0.045 y h) 0.05.

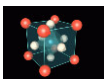


Tabla 6.- Estimación del tamaño promedio de cristal mediante MEB respectivamente, de la solución sólida (1-y)KNLNS-yBBNZ.

Composición y	0	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.045	0.050
MEB(μm)	4.6	0.8	0.6	0.7	0.5	0.6	0.3	0.2

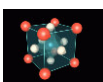
4.1.3.- Análisis de propiedades ferroeléctricas

Los ciclos de histéresis se midieron con el equipo RADIANT RT66B, aplicando un campo eléctrico para medir la respuesta del material en sus variables de polarización de saturación (P_s), polarización remanente (P_r) y campo coercitivo (E_c), los cuales se muestran en la Tabla 7. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente para todas las composiciones.

Tabla 7.- Propiedades ferroeléctricas de la solución sólida (1-y)KNLNS-yBBNZ.

Composición Y	Campo Coercitivo (kV/cm)	Polarización Remanente ($\mu\text{C/cm}^2$)	Polarización de Saturación ($\mu\text{C/cm}^2$)
0	1.278	7.62	11.92
0.020	1.177	8.76	15.06
0.025	1.369	11.88	17.93
0.030	1.286	11.29	18.33
0.035	1.181	10.76	17.81
0.040	1.285	10.97	18.64
0.045	1.226	10.14	17.21

La Figura 21 muestra los ciclos ferroeléctricos de todas las composiciones, se observó que el campo coercitivo (E_c) es parecido a los ciclos de histéresis del $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ [67] y la solución sólida $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ [68]–[70], lo que indica que la adición de BBNZ no influye significativamente en el valor del campo aplicado. En cuanto a la polarización de saturación (P_s) se observa que conforme aumenta la sustitución del KNLNS por BBNZ esta incrementa, por lo que se puede decir que mejora la polarización del material, ya que sin modificar el campo aplicado tiene una mayor polarización de los dominios ferroeléctricos.



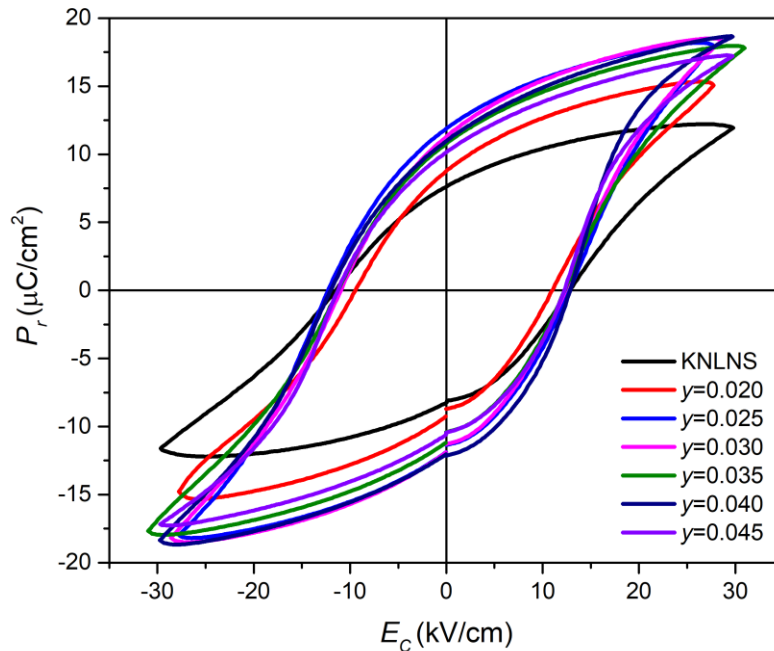
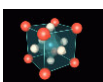


Figura 21.- Ciclos ferroeléctricos de la solución sólida $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$.

Al calcular la primera derivada de la polarización remanente y ver su comportamiento con respecto al campo coercitivo, es posible apreciar dos máximos que representan la capacitancia normalizada, entre mejor definidos estén estas señales se puede considerar que la muestra presenta mejores propiedades ferroeléctricas (Figura 22).

Este tipo de gráficos es característico de un comportamiento no lineal de la capacitancia, es decir, presenta un ciclo de histéresis al aplicar un campo eléctrico a la muestra, el cual ocurre cuando el campo eléctrico es suficiente grande para reorientar los dominios. Con base al código de colores que presenta cada composición, podemos observar que mientras aumenta la cantidad de BBZ, mayor será el carácter ferroeléctrico de la muestra.



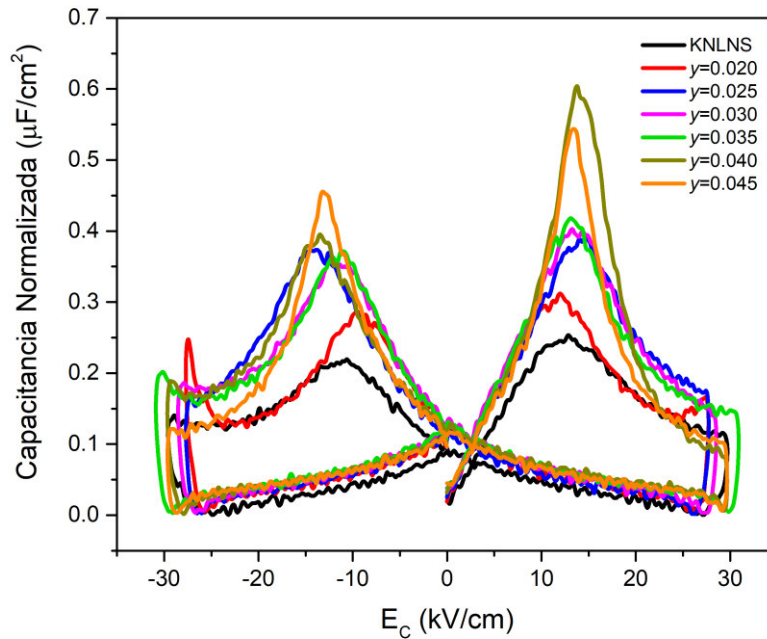
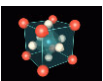


Figura 22.- Capacitancia Normalizada con respecto al campo coercitivo de la solución sólida (1-y)KNLN-yBBNZ.

4.1.4.- Análisis de propiedades piezoeléctricas

Para medir las propiedades piezoeléctricas se utilizaron dos equipos, el *PiezoMeter System* PM300 (*PIEZOTEST Ltd*) para el parámetro de distorsión (d_{33}), tangente de pérdida (t_δ) y capacitancia; y el Agilent 4294-A para medir el parámetro de distorsión (d_{31}), parámetro de acoplamiento electromecánico (k_p) y parámetro de calidad mecánico (Q_m). La Tabla 8 muestra los valores de las propiedades piezoeléctricas de los seis compuesto, uno de los parámetros que son utilizados para conocer si un material es apto para posibles aplicaciones en micro generación de energía es el d_{33} , donde se puede decir que, si el valor es mayor a 200 pC/N el compuesto presenta propiedades piezoeléctricas óptimas para este tipo de aplicaciones.

La composición $y=0.02$ mostró las mejores propiedades piezoeléctricas de la solución sólida estudiada en este proyecto de tesis, con un valor de $d_{33}=292$ pC/N, $-d_{31}=100$ pC/N y $k_p=48\%$. Estos valores de los parámetros piezoeléctricos se pueden explicar desde el punto de vista estructural, ya que dicha composición presenta una coexistencia de fases romboédrica-



tetragonal, lo que facilita su polarización debido a las múltiples orientaciones en los dominios ferroeléctricos del material.

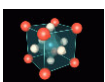
Esta coexistencia de fases también la muestra el PZT y es la principal característica por la cual sus propiedades piezoeléctricas son elevadas [71], ya que la coexistencia de fases permite tener una mayor cantidad de dominios disponibles durante el proceso de polarización.

En cuanto a la tendencia del d_{33} en la solución sólida, este va disminuyendo mientras se aumenta la cantidad de BBNZ, debido al límite de la banda donde coexisten dos fases cristalinas, es decir, conforme se aumenta la cantidad de BBNZ esta va desapareciendo debido al cambio estructural dependiente de la estequiometría (Figura 23) [65].

Los parámetros piezoeléctricos se determinan en función de los diferentes modos resonantes [50], descritos en la Tabla 2. El modo resonante más utilizado para la caracterización de los materiales piezoeléctricos es en forma de disco, llamado modo radial. Esta geometría permite obtener una mayor información del material utilizando la menor cantidad de direcciones de polarización.

Tabla 8.- Principales propiedades piezoeléctricas de las soluciones sólidas (1-y)KNLNS-yBBNZ

Composición y	d_{33} $(\frac{pC}{N})$	$-d_{31}$ $(\frac{pC}{N})$	k_p (%)	g_{33} $(10^{-2} \frac{Vm}{N})$	Q_m	$T\delta$	C (pF)
0	242	72	42	4.27	38	0.03	927
0.020	292	100	48	4.97	62	0.03	1312
0.025	278	96	45	4.94	62	0.03	1248
0.030	275	94	44	5.00	62	0.03	1392
0.035	271	96	42	5.10	62	0.03	1506
0.040	266	90	41	4.61	62	0.03	1574
0.045	246	76	35	4.20	62	0.03	1541
0.050	236	79	34	4.82	60	0.03	1633



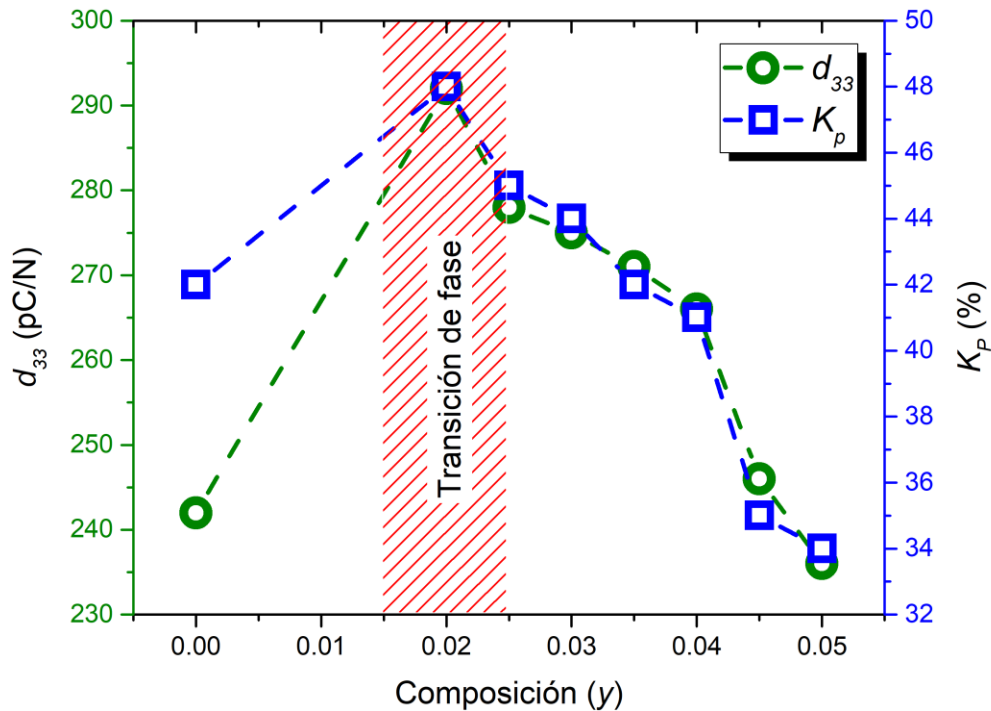
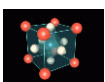


Figura 23.- Tendencia de las propiedades piezoeléctricas de la solución sólida $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$ en función de la composición

La Figura 24 muestra el análisis de la impedancia compleja en modo radial de la muestra con $y=0.02$. La muestra en forma de disco tenía un espesor de 1 mm y 10.68 mm de diámetro, la cual fue polarizada a temperatura ambiente. El pico de la derecha representa la parte real de la impedancia (Z^*) [resistencia (R)] y el de la izquierda la parte real de la admitancia (Y^*) [conductancia (G)], los cuales son utilizados para determinar algunos coeficientes piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos del material.

A partir de estos datos se obtuvieron las frecuencias de resonancia y anti-resonancia, necesarias para el cálculo iterativo de los parámetros piezoeléctricos. Como se puede observar los datos experimentales con los ajustados concuerdan, lo que indica que los parámetros calculados son confiables. El buen ajuste se debe principalmente a la separación definida de los picos y su intensidad.



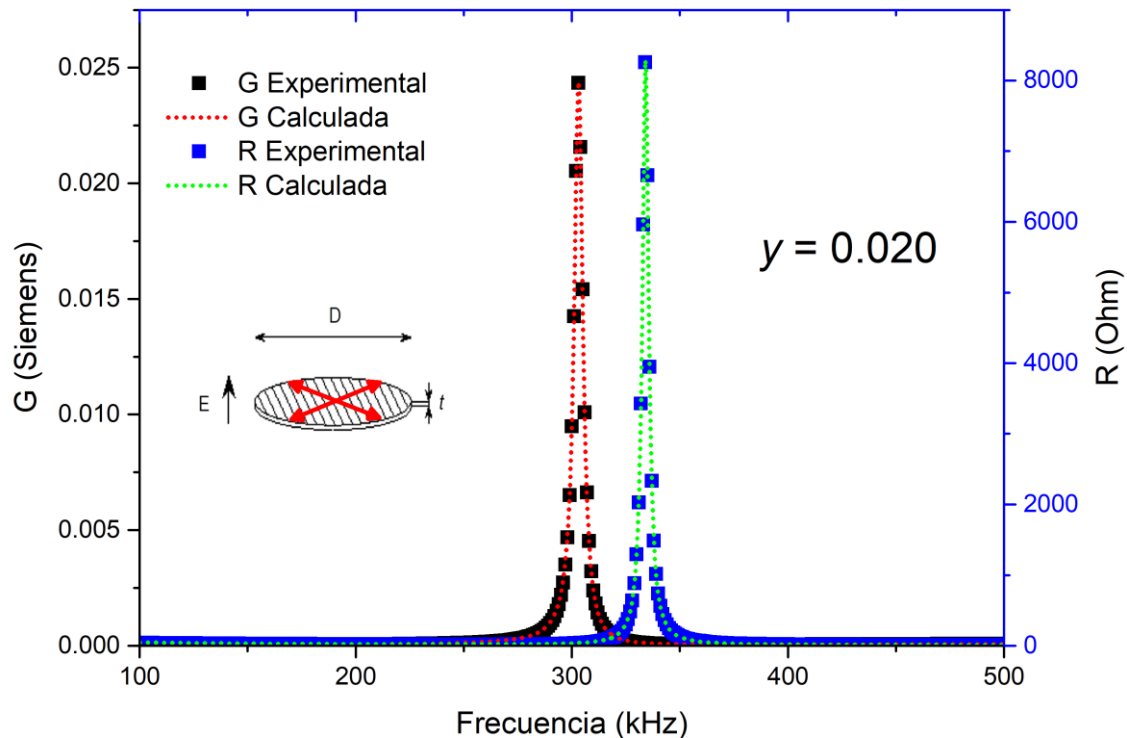
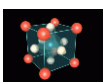


Figura 24.- Picos R y G, calculados a temperatura ambiente en modo radial

Las soluciones sólidas propuestas en este trabajo presentan una de las mejores respuestas piezoeléctricas dentro de las electrocerámicas libres de plomo [9], [72]. Sin embargo, una de las características importantes en la aplicación de materiales piezoeléctricos es la estabilidad que tienen ante exposiciones prolongadas a altas temperaturas. Por lo tanto, se realizó un análisis de estabilidad térmica de la solución sólida con $y=0.02$ y 0.03 , comparando la tendencia de estas dos muestras con el $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCTZ). Este compuesto, dentro de las soluciones sólidas libres de plomo con aplicaciones piezoeléctricas es de los más prometedores por el alto valor en sus parámetros ($d_{33}=410\text{pC/N}$, $-d_{31}=25\text{ pC/N}$, $k_p=50\%$), pero con la desventaja de tener una temperatura de Curie de 100°C .

El análisis señala que el valor de d_{33} en las muestras de $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$ con $y=0.02$ y 0.03 disminuye paulatinamente en comparación al BCTZ cuando se someten al mismo tratamiento térmico (Figura 25). Esto se debe principalmente a que la temperatura de Curie de los compuestos de la solución sólida base KNLNS son superiores a los 200°C , mientras que el BCTZ no sobrepasa los 100°C . Otro factor importante es la coexistencia de fases



crystalinas, ya que, al tener una mayor cantidad de direcciones, con diferentes respuestas al campo eléctrico, la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica se lleva a cabo de manera gradual.

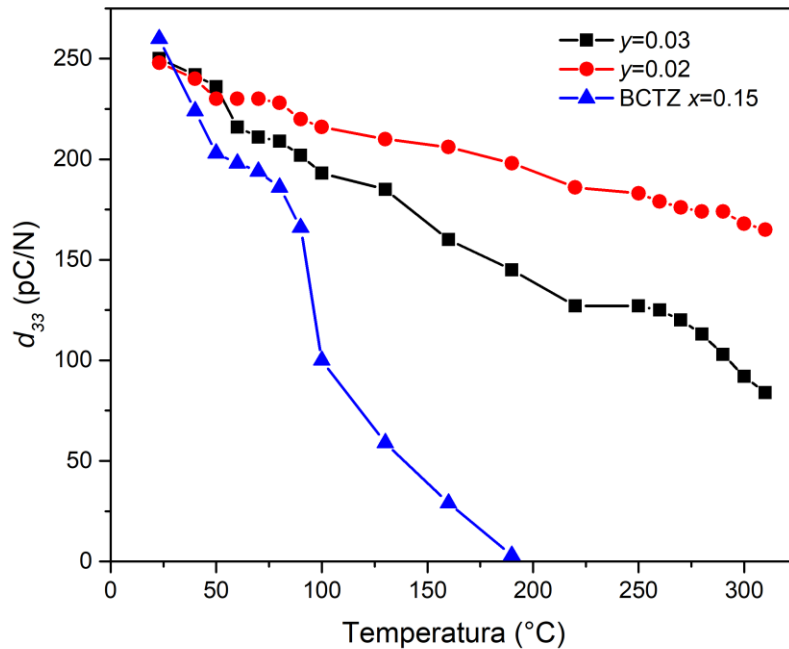
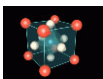


Figura 25.- Análisis de estabilidad entre el KNLNS-BBNZ y el BCZT

4.1.5.- Análisis de propiedades dieléctricas

La medición de la impedancia compleja a diferentes frecuencias se realizó en un equipo Agilent 4294-A en conjunto con una mufla THERMOLYNE en un intervalo de calentamiento desde 24 a 500°C. Posteriormente se calculó la permitividad dieléctrica mediante un método iterativo.

Los resultados de la permitividad dieléctrica se muestran en la Figura 26, donde se observa el comportamiento del KNLNS al ir agregando BBNZ. Entre los 24 y 100 °C, el KNLNS puro presenta una transición de fase cristalina, ortorrómbico a tetragonal. Para proponer esta transición se utilizó el patrón de difracción de rayos X, en el cual se observó que a temperatura ambiente el KNLNS tiene una estructura cristalina ortorrómbica. Por lo tanto, en el análisis de la impedancia con respecto a la temperatura podemos observar el cambio estructural. La segunda transición ocurre alrededor de los 340°C, en la cual la transición de



fase cristalina va de una estructura tetragonal a cúbica, o de una fase ferroeléctrica a una paraeléctrica, a este punto se le conoce como temperatura de Curie.

En general, la permitividad dieléctrica a temperatura ambiente de las soluciones sólidas incrementa conforme la cantidad de BBNZ aumenta, mientras que la temperatura de Curie disminuye (Figura 27). La permitividad dieléctrica a la temperatura de Curie en cada compuesto se observa que no tiene una tendencia definida. También se observa que la gráfica de permitividad del compuesto con $y=0.05$ muestra un ancho inusual al comportamiento del compuesto de la solución sólida, este extraño comportamiento se puede atribuir a las impurezas que se muestran en el patrón de difracción, puesto que cada una de las fases dentro de la muestra tienen respuestas eléctricas diferentes.

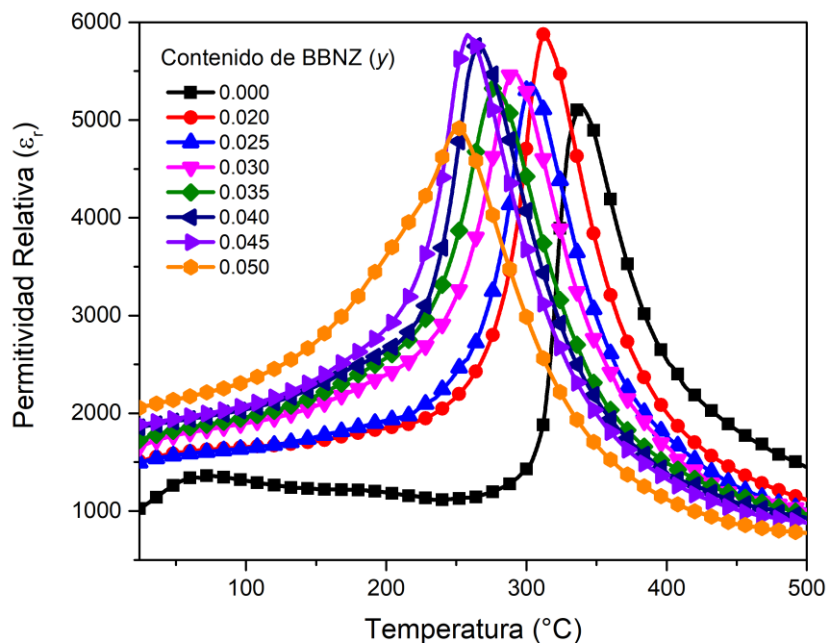
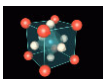


Figura 26.- Comportamiento de la permitividad dieléctrica con respecto a la temperatura de la solución sólida $(1-y)KNLNS-yBBNZ$.



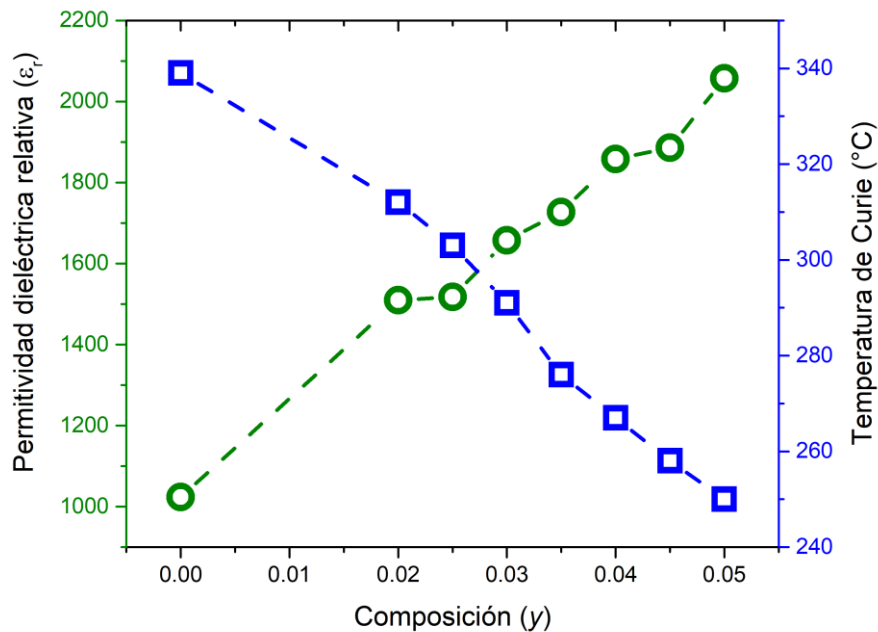
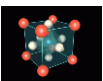


Figura 27.- Tendencia de la Permitividad relativa (ϵ_r) y la Temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$) con respecto a la composición de la solución sólida $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$.

4.2.- Solución sólida $0.98(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3-0.02\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$, [0.98KNLN $_{1-x}$ S $_x$ -0.02BBNZ]

Dentro de la primera solución sólida se determinó el compuesto de mejores propiedades piezoeléctricas, el cual tiene una estequiometría $0.98(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-0.02\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ y los valores en sus parámetros piezoeléctricos son: $d_{33}=292$ pC/N, $d_{31}=100$ pC/N y $k_p=48\%$. A partir de este compuesto, se estudió el efecto del antimonio (Sb^{5+}) en las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas, por lo que la estequiometría de la nueva solución sólida propuesta fue $0.98(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3-0.02\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ [0.98KNLN $_{1-x}$ S $_x$ -0.02BBNZ] donde $x=0.040, 0.055, 0.060, 0.065, 0.070$ y 0.080 . Los compuestos se sintetizaron por el método convencional de estado sólido y se molieron por 12 horas. Después, se conformaron en pastillas con una presión de 260 MPa que posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico por 4 horas a 1120°C .



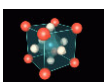
4.2.1.- Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

En la literatura se investigó el comportamiento de las características estructurales de la solución sólida $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.945}\text{Li}_{0.055}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, y se observó que los difractogramas entre 45° y 47° (2θ) muestran un cambio notable en las intensidades de las reflexiones correspondientes a los planos (200)/(002), los cuales se atribuyen a una transición de fase ortorrómbica-tetragonal [28].

La Figura 28 ilustra los patrones de difracción de las soluciones sólidas $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$, los cuales muestran una estructura tipo perovskita. Las composiciones con $x=0.04$ y 0.055 de Sb^{5+} presentan una cantidad mínima de impureza identificada en la literatura como $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ [23], mientras que las composiciones con $x > 0.06$ son puras.

Comparando los resultados de la literatura con la solución sólida de interés, se observa que el $\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x$ al estar dopado con el BBNZ muestra un comportamiento diferente en las propiedades estructurales al modificar la cantidad del ion antimonio. En el acercamiento a las reflexiones (200)/(002) de las composiciones con $x=0.04$ y 0.055 se observa que el plano (002) es más intensa que la del (200), característica de la fase ortorrómbica del KNN[29], mientras que para $0.06 < x < 0.08$ las intensidades son iguales, lo que indica que existe un cambio estructural al aumentar la cantidad de Sb^{5+} , en particular una coexistencia de fases.

La literatura propone una coexistencia de fases cristalinas ortorrómbica-tetragonal con las mismas características en las intensidades de los planos (200)/(002)



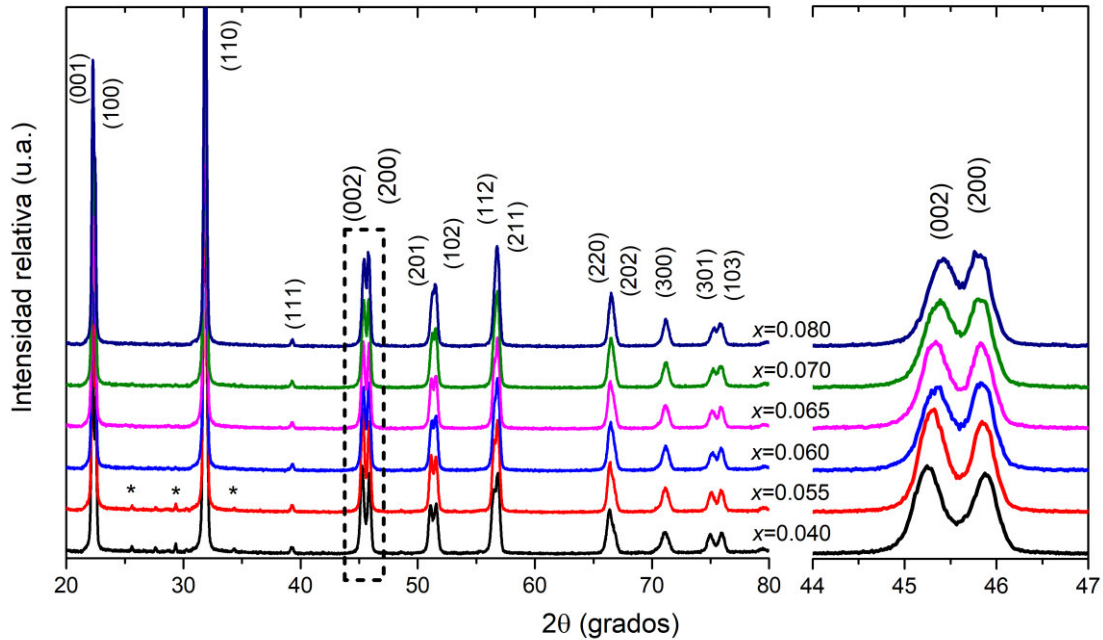


Figura 28.- Patrones de difracción de las soluciones sólidas $0.98\text{KLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$.

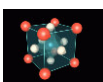
Otra característica que se puede discutir del patrón de difracción es el desplazamiento a ángulos mayores, es decir, el parámetro de red disminuye con forme se aumenta la cantidad de Sb^{5+} . Este efecto, se debe al radio iónico del ion antimonio (0.74Å) que es menor al del ion niobio (0.78Å) [73].

4.2.2.- Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 29 muestra que los granos tienen una morfología homogénea y con la ayuda del programa *ImageJ* se midió el tamaño promedio de grano para cada una de las composiciones, donde se observa que no sufre algún cambio con la variación del ion antimonio. En la Tabla 9 se muestra el tamaño de grano obtenido por SEM donde se observa que a medida que se incrementa la cantidad de Sb^{5+} no existe un cambio significativo en las dimensiones.

Tabla 9.- Estimación del tamaño promedio de grano por MEB de la solución sólida $0.98\text{KLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$

Composición x	0.040	0.055	0.060	0.065	0.070	0.080
MEB (μm)	1.20	1.16	1.16	1.16	1.15	1.15



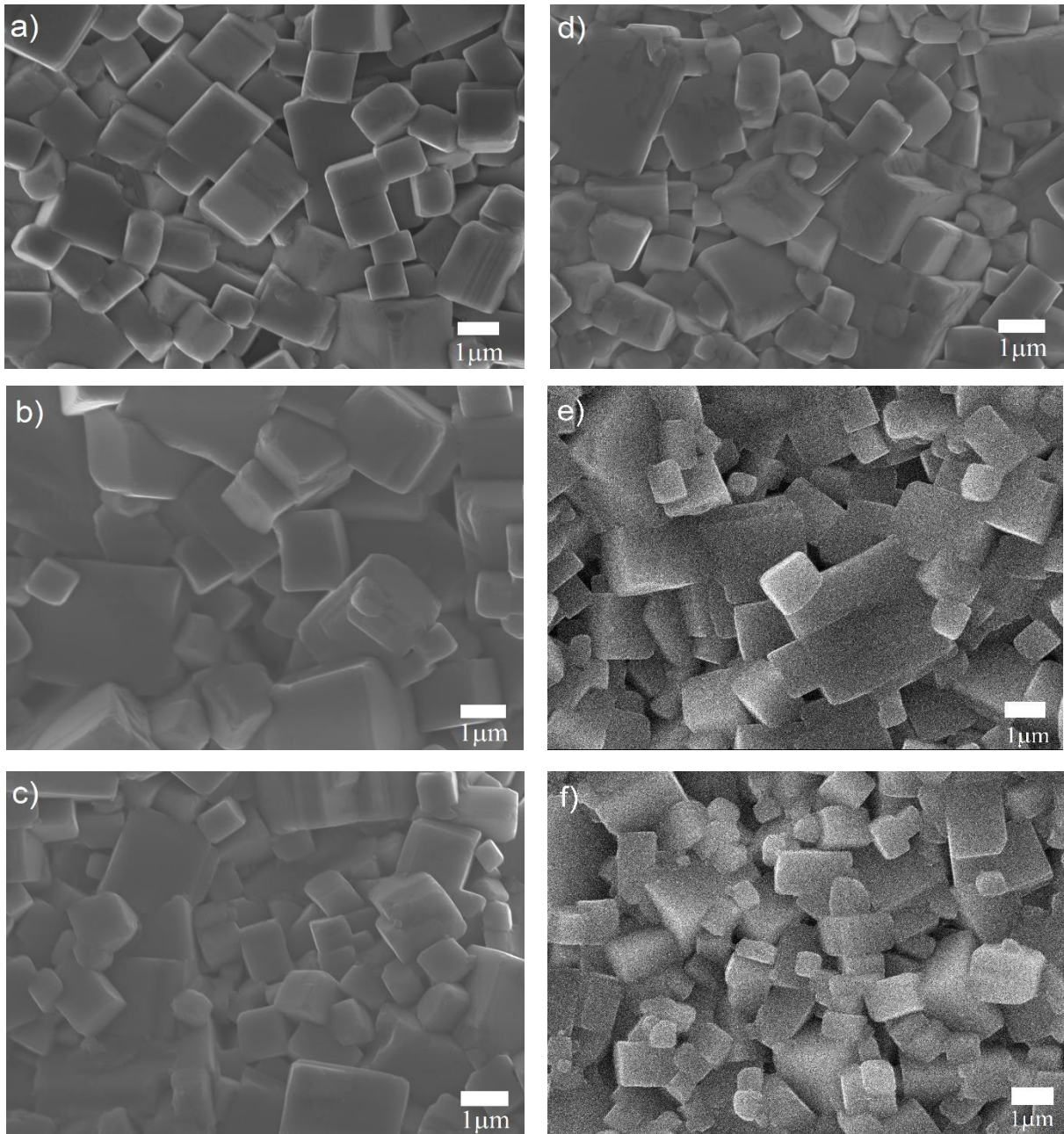
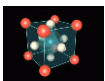


Figura 29.- Micrografías de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$ con $x=$ a) 0.04, b) 0.055, c) 0.06, d) 0.065, e) 0.07 y f) 0.08.



4.2.3.- Análisis de propiedades ferroeléctricas

Las propiedades ferroeléctricas se analizaron mediante un equipo RADIANT RT66B, con el cual se pudo observar el campo de saturación necesario para polarizar cada muestra y tener una mejor caracterización piezoeléctrica. Los ciclos ferroeléctricos de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$ muestran un aumento en la polarización de saturación y polarización remanente con forme aumenta la cantidad de Sb^{5+} ($0.04 < x < 0.07$) (Figura 30).

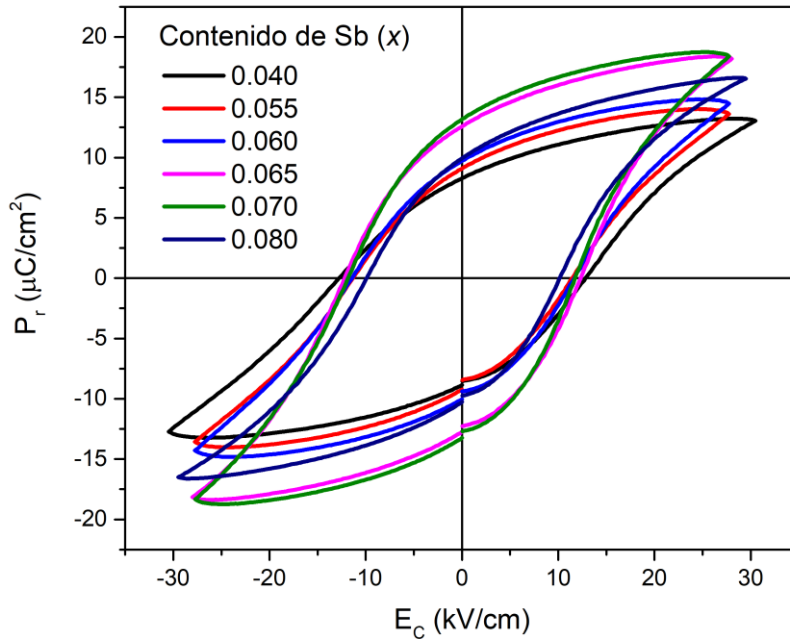


Figura 30.- Ciclos ferroeléctricos de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$.

En la Tabla 10 se encuentran los valores de las propiedades ferroeléctricas de cada una de las composiciones. Se puede observar en los datos de la tabla que el campo coercitivo no tiene una tendencia definida con respecto al aumento de la cantidad de Sb^{5+} , también que las propiedades ferroeléctricas del material disminuyen cuando $x > 0.07\text{mol}$.

La conductividad normalizada (Figura 31) muestra el comportamiento de un dieléctrico no línea, es decir, que la polarización provoca un movimiento de los átomos dentro de la celda, lo que se llama un material ferroeléctrico.

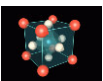
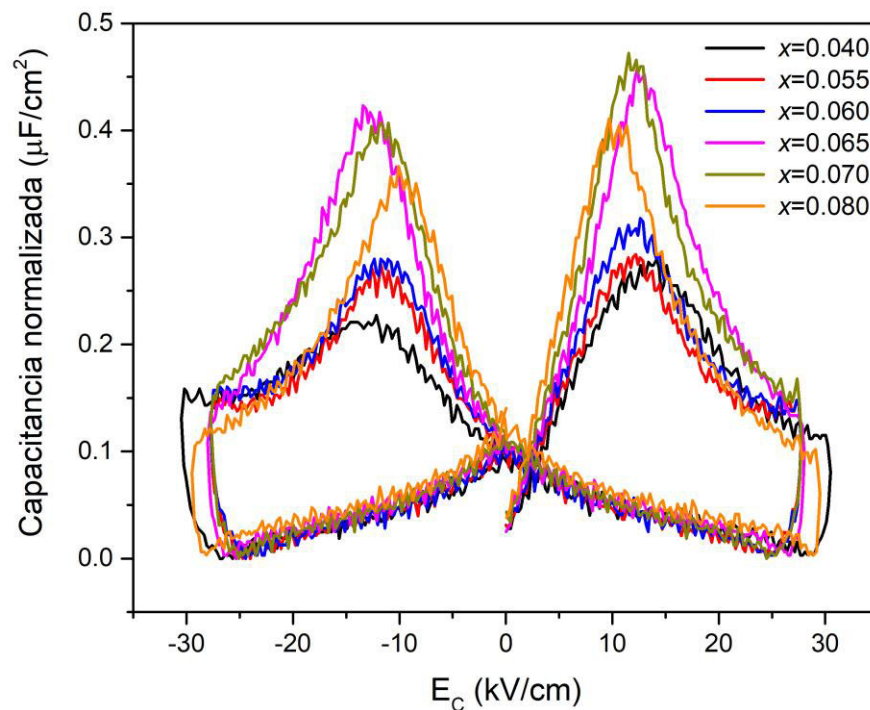
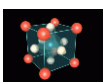


Tabla 10.- Propiedades Ferroeléctricas de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x\text{-BBNZ}$

Composición x	Campo Coercitivo (kV/cm)	Polarización Remanente ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Polarización de Saturación ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
0.040	1.164	8.57	13.04
0.055	1.139	9.16	13.60
0.060	1.154	9.87	14.46
0.065	1.214	12.65	18.17
0.070	1.179	13.20	18.39
0.080	0.942	10.97	16.54

Figura 31.- Capacitancia Normalizada con respecto al campo coercitivo de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x\text{-0.02BBNZ}$.

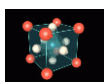
4.2.4.- Análisis de propiedades piezoeléctrico

Los principales parámetros piezoeléctricos que se analizaron en este trabajo son, distorsión piezoeléctrica (d_{33}), tangente de pérdidas (t_{δ}) y capacitancia (C) medidos directamente del equipo *PiezoMeter System* PM300 (*PIEZOTEST Ltd*), y el parámetro de distorsión $-d_{31}$, k_p , g_{33} y Q_m utilizando un equipo de impedancias marca Agilent 4294-A. Cada uno de los parámetros está organizados en la Tabla 11.

Se observa que el valor en las propiedades piezoeléctricas en los compuestos entre $0.04 < x < 0.06$ no presenta un cambio drástico en el valor del d_{33} . Sin embargo, cuando $x=0.065$ y 0.070 este valor aumenta significativamente, $d_{33}=270$ pC/N y 283 pC/N, respectivamente. Posteriormente, el valor de d_{33} baja a 225 pC/N cuando $x=0.08$. Esto se puede atribuir a la existencia de una zona de transición polimórfica (*PPT*) donde las propiedades alcanzan un máximo, por las razones ya explicadas para la solución sólida $(1-y)\text{KNLNS}-y\text{BBNZ}$, pero antes y después de esta coexistencia de fases las propiedades disminuyen.

Tabla 11.- Principales propiedades piezoeléctricas de las soluciones sólidas $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$

Composición x	d_{33} ($\frac{\text{pC}}{\text{N}}$)	$-d_{31}$ ($\frac{\text{pC}}{\text{N}}$)	k_p (%)	g_{33} ($10^{-3} \frac{\text{Vm}}{\text{N}}$)	Q_m	t_{δ}	C (pF)
0.040	243	89	43	42	49	0.04	1381
0.055	244	90	43	43	57	0.04	1373
0.060	245	92	44	48	57	0.03	1360
0.065	270	89	44	50	52	0.03	1456
0.070	283	103	46	51	50	0.03	1544
0.080	225	79	35	48	52	0.03	1761



Las muestras con $x=0.065$ y 0.070 fueron sometidas a tratamiento térmico prolongado para observar el efecto de la temperatura sobre la constante de distorsión piezoeléctrica (d_{33}) del material. En la Figura 32 se muestra que la composición con $x=0.07$ mol tiene mayor estabilidad con respecto a la de 0.065 mol pues tiene una pendiente menos pronunciada. Sin embargo, después de los $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente ambos compuestos tienen una pérdida abrupta de sus propiedades piezoeléctricas.

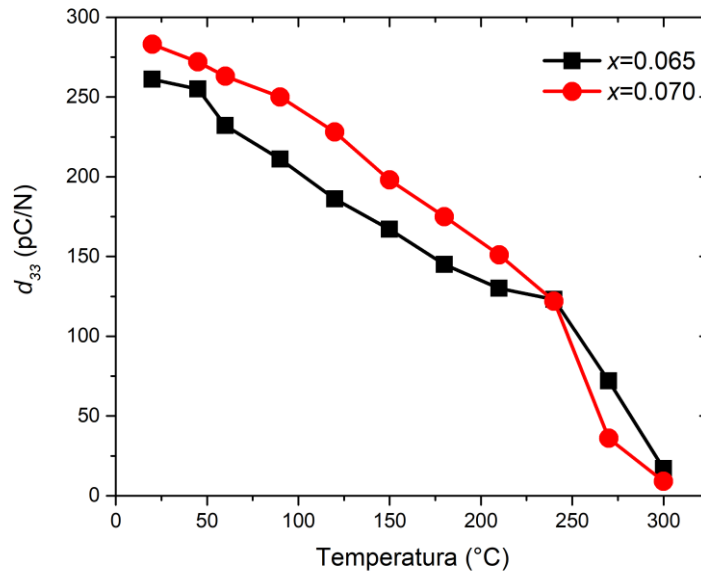
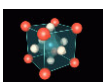


Figura 32.- Análisis de estabilidad en el d_{33} de las muestras $0.098\text{KLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$ con $x=0.065$ y 0.07 mol al incrementar la temperatura hasta 300°C .

4.2.5. Análisis de propiedades dieléctricas

El análisis dieléctrico se realizó mediante un equipo marca Agilent 4294-A para medir impedancias que fue acoplado a una mufla para realizar un barrido de temperaturas desde 27°C hasta los 500°C . La muestra la tendencia de la permitividad dieléctrica con respecto a la temperatura. En las curvas se pueden observar dos transiciones de fase, una a temperatura menor a 100°C que corresponde a la transición ortorrómbica-tetragonal y la segunda a la temperatura de Curie, que corresponde a la transición de fase tetragonal a cúbica, también llamada transición ferroeléctrica-paraeléctrica.



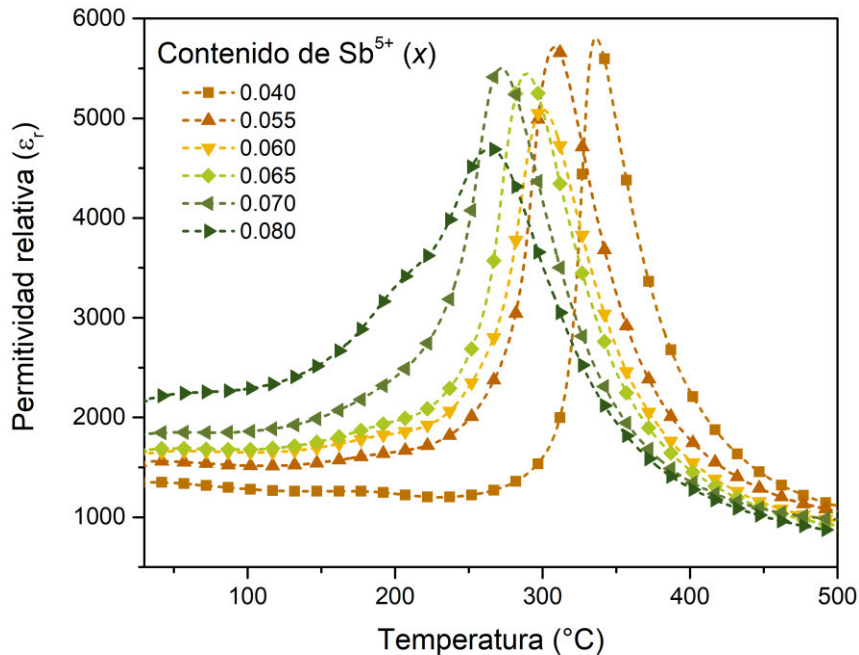
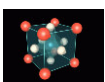


Figura 33.- Comportamiento de la permitividad dieléctrica con respecto a la temperatura de la solución sólida $0.98KNLN_{1-x}S_x-0.02BBNZ$.

Estudios previos sobre el efecto del antimonio en la permitividad dieléctrica y la temperatura de Curie en diferentes soluciones sólidas como $(Na_{0.52}K_{0.48})Nb_{1-y}Sb_y$ donde $0 < y < 0.16$ [74], $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.945}Li_{0.055}Nb_{(1-x)}Sb_xO_3$ donde $0 < x < 0.1$ [28] y el $0.97(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{(1-x)}Sb_xO_3-0.03Ca_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3$ [75] muestran que al aumentar la sustitución del ion niobio por el ion antimonio desplaza la temperatura de transición de fase ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}) y la temperatura de Curie (T_C) hacia bajas temperaturas.

Este mismo comportamiento se presenta en la solución sólida $0.98(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{1-x}Sb_xO_3-0.02Ba_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3$. Comparando con la solución sólida $0.97(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{(1-x)}Sb_xO_3-0.03Ca_{0.5}(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3$, donde el metal alcalinotérreo es diferente, se observa que el compuesto con $x=0.06$ presenta una coexistencia de fases romboédrica-tetragonal, mientras que para la solución sólida estudiada en esta tesis la composición $x=0.07$ se encuentra dentro de una coexistencia de fases ortorrómbica-tetragonal.



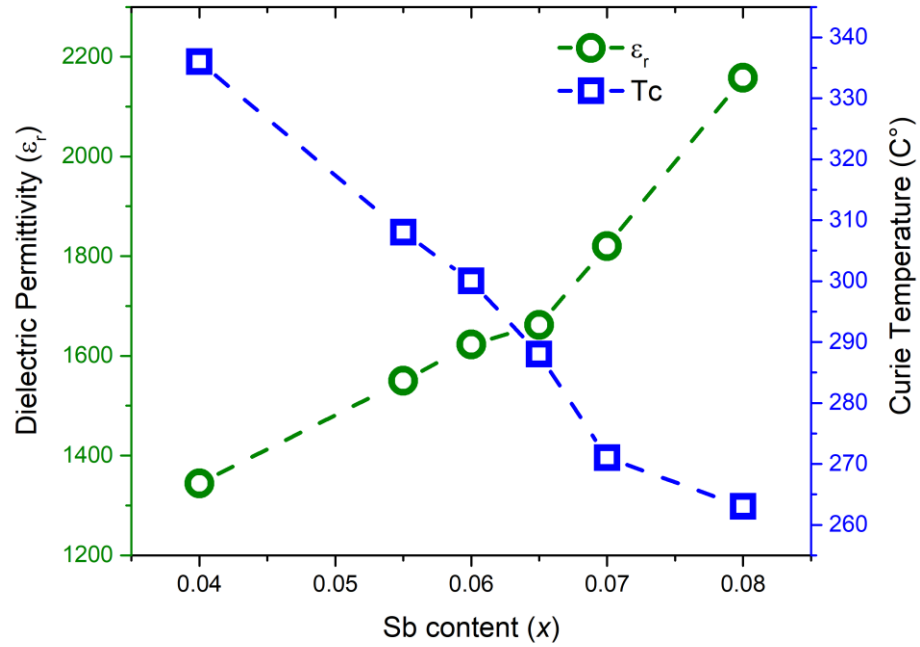
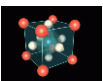
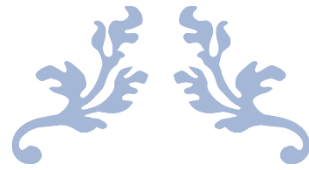


Figura 34.- Tendencia de la Permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) y la Temperatura de Curie (°C) con respecto a la composición de la solución sólida $0.98\text{KLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$.

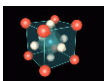




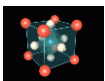
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES



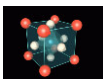
- La solución sólida 1-yKNLNS-yBBNZ ($y=0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05$) se sintetizó por el método convencional de estado sólido, obteniendo una fase pura tipo perovskita desde $x=0$ hasta $x=0.04$, se encontró el límite de solubilidad del BBNZ en el KNLNS entre $x= 0.045$ y 0.05 mol.
- El KNLNS puro presenta una estructura ortorrómbica, mientras que al variar el valor de $y=0.02$ hasta 0.03 se muestra una coexistencia de fases romboédrica-tetragonal y a partir de $y=0.035$ la estructura es tetragonal.
- La caracterización morfológica de la solución sólida 1-yKNLNS-yBBNZ muestra una disminución de tamaño de grano conforme la cantidad de BBNZ aumenta.
- El análisis de las propiedades piezoeléctricas de la solución sólida 1-yKNLNS-yBBNZ señala que la composición con $y=0.020$ presenta los mejores parámetros piezoeléctricos debido a la presencia de una transición de fase polimórfica (*PPT*).
- Los compuestos de la solución sólida 1-yKNLNS-yBBNZ al tener una alta temperatura de Curie tienen una mayor estabilidad de sus propiedades piezoeléctricas comparándolos con otros compuestos como el $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$.
- Los ciclos ferroeléctricos de la solución sólida 1-yKNLNS-yBBNZ muestran amplios campos coercitivos, característica de las soluciones sólidas base KNN.
- La tendencia de la polarización de saturación y la polarización remanente de la solución sólida 1-yKNLNS-yBBNZ señala un aumento conforme se incrementa la cantidad de BBNZ.
- La caracterización dieléctrica de la solución sólida 1-yKNLNS-yBBNZ en comparación con el compuesto base, manifiesta varias diferencias, entre las más importantes es la disminución en la temperatura de Curie y el aumento en la permitividad dieléctrica a temperatura ambiente conforme aumenta la cantidad de BBNZ.



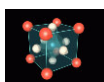
- Las mediciones de la permitividad dieléctrica del KNLNS muestra un crecimiento abrupto al llegar a la temperatura de Curie, además de presentar una transición de fases ferroeléctricas, ortorrómbica a tetragonal, a temperatura ambiente. Esta transición desaparece al adicionar BBNZ formando una nueva coexistencia de fases, romboedral-tetragonal.
- Se logró sintetizar la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$ con $x=0.04, 0.055, 0.06, 0.065, 0.070, 0.080$, por el método de estado sólido, obteniendo una fase tipo perovskita pura después de $x=0.55$ mol de antimonio.
- El análisis estructural de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$ muestra que al aumentar la cantidad del ion antimonio se forma una coexistencia de fases ortorrómbica-tetragonal.
- Las micrográficas de la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$ señalan un aumento en el tamaño de grano conforme se incrementa la cantidad del ion antimonio.
- La permitividad dieléctrica relativa a temperatura ambiente aumenta, mientras que la temperatura de Curie disminuye conforme la cantidad de antimonio aumenta en la solución sólida $0.98\text{KNLN}_{1-x}\text{S}_x-0.02\text{BBNZ}$.
- En general, este trabajo de investigación muestra que la sustitución de KNLNS por BBNZ aumenta significativamente las propiedades piezoeléctricas, debido a la transición de fase polimórfica, lo que demuestra que los compuestos obtenidos tienen propiedades óptimas para ser utilizados en dispositivos micro generadores de energía.



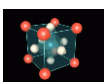
- [1] Unión Europea, CEE, and Unión Europea, “Reglamento (UE) 2015/628 de la comisión de 22 de abril de 2015,” *Doce*, vol. 2003, no. 4, pp. 10–14, 2005.
- [2] J. Curie and P. Curie, “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées,” *Bull. la Société minéralogique Fr.*, vol. 3, no. 4, pp. 90–93, 2018.
- [3] M. Nakamura, C. Sakaki, M. Kimura, T. Konoike, H. Takagi, K. Shirakihara, H. Kimachi, and K. Tanaka, “Effect of Ferroelectric Domain on Fatigue Fracture Behavior in Piezoelectric Ceramics,” *Key Eng. Mater.*, vol. 566, pp. 3–6, 2013.
- [4] D. Fasquelle, M. Mascot, and J. C. Carru, “On the research of lead-free material challengers for PZT replacement,” *Solid. State. Electron.*, vol. 75, pp. 6–12, 2012.
- [5] R. López-Juárez, R. Castañeda-Guzmán, and M. E. Villafuerte-Castrejón, “Fast synthesis of NaNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ by microwave hydrothermal method,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9 PART B, pp. 14757–14764, 2014.
- [6] I. Kanno, T. Ichida, K. Adachi, H. Kotera, K. Shibata, and T. Mishima, “Power-generation performance of lead-free $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ piezoelectric thin-film energy harvesters,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 179, pp. 132–136, 2012.
- [7] H. B. Sharma, “Structure and Properties of BT and BST Thin Films,” *Ferroelectrics*, vol. 453, no. 1, pp. 113–121, 2013.
- [8] L. P. Curecheriu, L. Mitoseriu, and A. Ianculescu, “Nonlinear dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 482, no. 1–2, pp. 1–4, 2009.
- [9] A. Reyer-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A. M. González, S. O. Rea López, M. P. Cruz, and M. E. Villafuerte Castrejón, “Sub-10- μm grain size, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x=0.10$ and 0.15) piezoceramics processed using a reduced thermal treatment,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 24, no. 6, pp. 1–8, 2015.
- [10] C. Zhang, T. Zheng, and J. Wu, “Structure-property in KNNS-BNT-BNH ternary system with rhombohedral-tetragonal phase boundary,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 14, pp. 16049–16054, Nov. 2016.



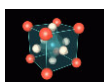
- [11] A. Prado-Espinosa, J. Camargo, A. del Campo, F. Rubio-Marcos, M. Castro, and L. Ramajo, "Exploring new methodologies for the identification of the morphotropic phase boundary region in the (BiNa)TiO₃-BaTiO₃ lead free piezoceramics: Confocal Raman Microscopy," *J. Alloys Compd.*, vol. 739, pp. 799–805, 2018.
- [12] Z. Xiong, B. Tang, Z. Fang, C. Yang, and S. Zhang, "Crystal structure, Raman spectroscopy and microwave dielectric properties of Ba_{3.75}Nd_{9.5}Ti_{18-z}(Al_{1/2}Nb_{1/2})_zO₅₄ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 723, pp. 580–588, 2017.
- [13] T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma, "Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 5 PART 2, pp. 3787–3801, 2008.
- [14] B. Na, T. Batio, J. Ur, A. Hussain, A. Maqbool, G. Hyun, T. Kwon, W. Kim, and M. Ho, "Field induced strain response of lead-free BaZrO₃ -modified," vol. 593, pp. 97–102, 2014.
- [15] N. Tio, J. Ur, A. Hussain, A. Maqbool, T. Kwon, W. Jeong, S. Su, and M. Ho, "Dielectric , ferroelectric and fi eld-induced strain response of lead-free," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, no. 3, pp. 331–336, 2014.
- [16] Y. U. of C. Xu, "Ferroelectric materials and their applications." 1991.
- [17] Y.-M. Li, Z.-Y. Shen, F. Wu, T.-Z. Pan, Z.-M. Wang, and Z.-G. Xiao, "Enhancement of piezoelectric properties and temperature stability by forming an MPB in KNN-based lead-free ceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 2, pp. 1028–1032, Feb. 2014.
- [18] R. López-Juárez, O. Novelo-Peralta, F. González-García, F. Rubio-Marcos, and M.-E. Villafuerte-Castrejón, "Ferroelectric domain structure of lead-free potassium-sodium niobate ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 9, pp. 1861–1864, Aug. 2011.
- [19] Y. Zhao, Y. Zhao, R. Huang, R. Liu, and H. Zhou, "Influence of B-site non-stoichiometry on structure and electrical properties of KNLNS lead-free piezoelectric ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 75, pp. 146–148, May 2012.



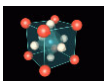
- [20] M. E. Villafuerte-Castrejón, E. Morán, A. Reyes-Montero, R. Vivar-Ocampo, J. A. Peña-Jiménez, S. O. Rea-López, and L. Pardo, “Towards lead-free piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 1, pp. 1–27, 2016.
- [21] R. Gao, X. Chu, Y. Huan, X. Wang, and L. Li, “(K, Na) NbO₃ based piezoceramics prepared by a two-step calcining and ball milling route,” *Mater. Lett.*, vol. 123, pp. 242–245, 2014.
- [22] F. TANG, H. DU, Z. LI, W. ZHOU, S. QU, and Z. PEI, “Preparation and properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 16, no. 10474077, pp. s466–s469, Jun. 2006.
- [23] Z. Fu, J. Yang, P. Lu, L. Zhang, H. Yao, and F. Xu, “Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12893–12897, 2017.
- [24] R. Rai, I. Coondoo, R. Rani, I. Bdikin, S. Sharma, and A. L. Kholkin, “Impedance spectroscopy and piezoresponse force microscopy analysis of lead-free (1 - x) K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ - xLiNbO₃ ceramics,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 2, pp. 430–440, Mar. 2013.
- [25] H. Du, F. Tang, F. Luo, W. Zhou, S. Qu, and Z. Pei, “Effect of poling condition on piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 137, no. 1–3, pp. 175–179, Feb. 2007.
- [26] H. Du, F. Tang, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Z. Pei, and W. Zhou, “Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 9, pp. 1594–1601, Sep. 2007.
- [27] T. Chen, H. Wang, T. Zhang, G. Wang, J. Zhou, J. Zhang, and Y. Liu, “Enhanced piezoelectric properties of (K_{0.40}Na_{0.60})_{0.94}Li_{0.06}Nb_{0.94}SbO₃ lead-free ceramics by optimizing the sintering temperature,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4341–4344, 2014.
- [28] H. Li, W. Y. Shih, and W.-H. Shih, “Effect of Antimony Concentration on the Crystalline Structure, Dielectric, and Piezoelectric Properties of (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.945}Li_{0.055}



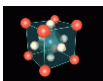
- Nb_{1-x}Sb_xO₃ Solid Solutions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 10, pp. 3070–3072, Oct. 2007.
- [29] B. Zhang, J. Wu, X. Cheng, X. Wang, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang, and X. Lou, “Lead-free Piezoelectrics Based on Potassium–Sodium Niobate with Giant d₃₃,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 16, pp. 7718–7725, Aug. 2013.
- [30] R. Xiang and J. Wu, “Contribution of Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO₃ on phase boundary and piezoelectricity in K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.96}Sb_{0.04}O₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}SnO₃-xBi_{0.5}Na_{0.5}ZrO₃ ternary ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 397–402, Nov. 2016.
- [31] F. Rubio-Marcos, R. López-Juárez, R. E. Rojas-Hernandez, A. Del Campo, N. Razo-Pérez, and J. F. Fernandez, “Lead-Free Piezoceramics: Revealing the Role of the Rhombohedral-Tetragonal Phase Coexistence in Enhancement of the Piezoelectric Properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 41, pp. 23080–23088, 2015.
- [32] W. Liu, L. Cheng, J. Gao, Z. Wang, and S. Li, “Composition design and electrical properties of {(K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃-xLiSbO₃}-y{(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Zr_{1-z}Sn_z)O₃} ceramics,” *Mater. Des.*, vol. 136, pp. 119–126, 2017.
- [33] W. F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de materiales*, Cuarta Edi. México: Mc Graw Hill, 2006.
- [34] L. G. TEJUCA and L. G. FIERRO, *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*. New York: Taylor & Francis, 1993.
- [35] C. B. C. M. G. Norton, *Ceramic Materials; Science and Engineering*, 2^o Edition. New York, 2013.
- [36] S. Pramanik, B. Pingguan-murphy, N. Azuan, and A. Osman, “Developments of Immobilized Surface Modified Piezoelectric Crystal Biosensors for Advanced Applications,” no. May 2014, 2013.
- [37] W. C. Ralf Riedel, *Ceramics Science and Technology*. Wiley VCH, 2010.
- [38] P. V Pavlov and A. F. Jojlov, *Física del estado sólido*. URSS, 1987.
- [39] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, and K. G. Subhadra, *Micro- and Macro-*



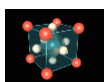
- Properties of Solids*, vol. 80, no. 0. Springer, 2006.
- [40] C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure - Dielectric Constant and Loss, Dipole Moment and Molecular Structure*. 1955.
- [41] G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*. 2003.
- [42] P. Regtien and E. Detien, *Sensors for Mechatronics*, 2da editio. 2012.
- [43] a. J. Moulson and J. M. Herbert, “Electroceramics: Materials, Properties, Applications,” p. 576, 2003.
- [44] Morgan Technical Ceramics, *Physical Basis*. 2013.
- [45] K. Uchino, “Piezoelectric Energy Harvesting Systems—Essentials to Successful Developments,” *Energy Technology*, vol. 6, no. 5. pp. 829–848, 2018.
- [46] S. Sherrit and B. K. B. K. Mukherjee, “Characterization of Piezoelectric Materials for Transducers,” *Dielectr. Ferroelectr. Rev.*, p. 45, 2007.
- [47] M. M. Co, “Piezoelectric Ceramic Sensors (Piezotite ®),” *Ceramics*.
- [48] A. K. Bain and P. Chand, *Ferroelectrics: Principles and Applications*. WILEY-VCH, 2017.
- [49] J. Grindlay, *An Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity*. 1970.
- [50] K. Uchino, *Ferroelectric Device*. New York, 2000.
- [51] Y. Li, H. Cheng, M. Liu, Y. Zhang, P. Yan, C. Wang, and J. Ouyang, “Creating adjoining polymorphic phase transition (PPT) regions in ferroelectric (Ba,Sr)(Zr,Ti)O₃ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 4, pp. 1421–1427, 2017.
- [52] M. . N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Second Edi. New York, 2003.
- [53] A. R. West, *Solid State Chemistry and its application*, Second edi. 2014.
- [54] B. Xiaos, Ping; Ralph, *Advances in Ceramic Materials*, Trans Tech. Switzerland,



- UK, USA, 2009.
- [55] B. C. C. and G. N. M., *Ceramic Materials*, Second Edi. Springer, 2013.
- [56] P. B. and J. C. Niepce, *Ceramic Materials; Processes, Properties and Applications*. Great Britain, 2007.
- [57] J. F. Fernandez, P. D. Y. C. Moure, and A. D. E. Revision, “Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicaciones,” vol. 32, pp. 5–15, 1993.
- [58] “<https://i1.wp.com/www.ingmecafenix.com/wp-content/uploads/2018/07/Sensor-presi%C3%B3n.jpg>,” 2018. .
- [59] “<https://i1.wp.com/www.ingmecafenix.com/wp-content/uploads/2018/07/Fuerza.jpg>.” .
- [60] “<https://i2.wp.com/www.ingmecafenix.com/wp-content/uploads/2018/07/Aceler%C3%B3metro-piezoel%C3%A9ctrico.jpg>,” 2018.
- [61] M. C. Rodríguez, F. J. E. Garza, and I. Introducción, “Actuadores piezoeléctricos,” vol. III, no. 6, pp. 22–28, 2000.
- [62] S. González, “Diseño de un dispositivo piezoeléctrico para harvesting de energía humana,” 2012.
- [63] C. Alemany, A. M. González, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, and J. Mendiola, “Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 5, pp. 945–956, 1995.
- [64] X. Wang, J. Wu, X. Cheng, B. Zhang, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang, and X. Lou, “Rhombohedral–tetragonal phase boundary and electrical properties of new $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ lead-free piezoceramics,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 49, p. 495305, Dec. 2013.
- [65] X. Wang, J. Wu, X. Cheng, B. Zhang, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang, and X. Lou, “Rhombohedral–tetragonal phase boundary and electrical properties of new $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ lead-free piezoceramics,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 49, p. 495305, 2013.

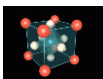


- [66] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics," *Nature*, vol. 432, no. November, pp. 84–87, 2004.
- [67] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, and R. Maeda, "Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 1693–1697, 2004.
- [68] R. Gaur, K. C. Singh, and R. Laishram, "Piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$ ceramics prepared from nanocrystalline powders," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1413–1420, 2015.
- [69] L. Xu, L. Zheng-fa, J. Chao, L. Yong-xiang, G. Hong-liang, and B. Qian-jin, "Dielectric anomalies and compositional inhomogeneity of $(K,Na,Li)NbO_3$ ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 678, no. 08, pp. 147–152, 2016.
- [70] H. Du, F. Tang, D. Liu, D. Zhu, W. Zhou, and S. Qu, "The microstructure and ferroelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-LiNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 136, no. 2–3, pp. 165–169, Jan. 2007.
- [71] H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics," *J. Sci. Instrum.*, vol. 34, no. 5, pp. 214–214, 2002.
- [72] L. Chen, L. Li, X. Wang, Z. Tian, and Z. Gui, "The study of Ca-doped BCTZ ceramics sintered in reducing atmosphere," pp. 569–572, 2008.
- [73] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides Central Research and Development Department, Experimental Station, E. L Du Pont de Nemours and Company Wilmington, Delaware 19898, U.S.A.," *Acta Crystallogr.*, vol. Sección A3, pp. 751–767, 1976.
- [74] R. Zuo, J. Fu, D. Lv, and Y. Liu, "Antimony Tuned Rhombohedral-Orthorhombic Phase Transition and Enhanced Piezoelectric Properties in Sodium Potassium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 2787, 2010.
- [75] K. Zhang, Y. Guo, D. Pan, H. Duan, Y. Chen, H. Li, and H. Liu, "Phase transition and piezoelectric properties of dense $(K_{0.48},Na_{0.52})_{0.95}Li_{0.05}Sb_xNb_{(1-x)}O_3-$



0.03Ca_{0.5}(Bi_{0.5},Na_{0.5})_{0.5}ZrO₃ lead free ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 664, pp. 503–509, 2016.

- [76] S. E. Dann, *Reactions and Characterization of Solids*. Royal Society of Chemistry, 2000.
- [77] G. González and M. E. Noguez, *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis químico por rayos X característicos*, D. R. Facu. Ciudad de México: Comité Editorial de la Facultad de Química, 2009.
- [78] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. 2005.



ANEXOS

Métodos de molienda

Los procesos de molienda son útiles para reducir el tamaño de partícula o eliminar aglomerados dentro de los polvos sintetizados. La formación de compuestos durante la síntesis y la densificación durante la sinterización requieren una buena difusión de las partículas en el medio.

a) Molino de bolas

El método más común para reducir el tamaño de partícula es el molino de bolas. Una forma para moler con bolas es en una botella de plástico sobre rodillos que giran sobre su propio eje. El medio está parcialmente lleno para que tenga un efecto de cascada, creando acciones de cizallamiento y aplastamientos en el polvo. Los medios deben tener una alta densidad ya que esto proporcionará colisiones más efectivas, la elección de estos se basan en el costo, la resistencia al desgaste y muy importante la introducción de contaminantes al polvo Figura 35.

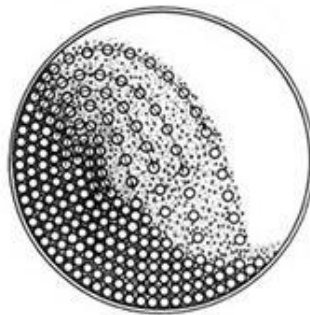
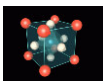


Figura 35.- Sección transversal de un molino de bolas que muestra el movimiento del medio con forme a la rotación del molino sobre su propio eje

b) Molino de chorro

Un molino de chorro logra la reducción del tamaño de partícula mediante impacto de las partículas en un fluido de alta velocidad, generalmente ya sea aire comprimido o vapor sobrecalentado. El polvo se agrega al fluido y se inyecta en la cámara de trituración a una velocidad sónica. El diseño de la cámara maximiza el impacto de las partículas entre ellas y minimiza el impacto con las paredes. La molienda con energía de fluido puede lograr un tamaño de partícula controlado de hasta $1\mu\text{m}$.



c) Molino vibratorio

En el caso del molino vibratorio, el tambor que contiene el medio y el polvo se agitan vigorosamente. Las colisiones entre los medios son mucho más violentas que en el molino de bolas y esto puede acortar los tiempos de molienda.

d) Molino por atrición

El molino por atrición o fresado de bolas agitado contiene las partículas y los medios en agitación continuamente a frecuencias entre 1 – 10 Hz. La cámara de trituración está alineada verticalmente, como se muestra en la Figura 36. El medio consiste en pequeñas esferas entre 0.2 y 5 mm que constituyen entre 60 y 90% del volumen disponible del molino. Los molinos por atrición son más eficientes en energía que los otros métodos y se pueden manejar grandes cantidades de muestra [56].

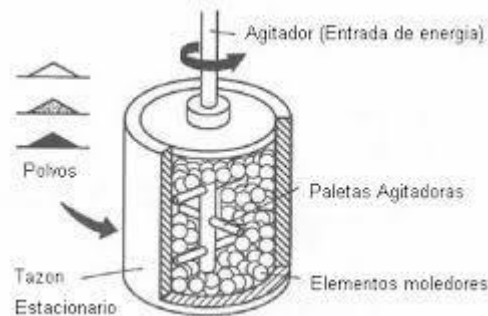


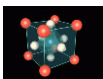
Figura 36.- Molino por atrición

Técnicas de análisis

Los materiales se pueden analizar estructuralmente, morfológicamente y dependiendo las propiedades que presente se hará una caracterización mecánica, óptica, magnética o eléctrica. En los materiales dieléctricos la caracterización eléctrica se puede dividir, principalmente, en mediciones de permitividad, piezoelectricidad y ferroelectricidad. Cada una de las técnicas describen desde puntos de vista diferentes el comportamiento de los materiales bajo ciertas condiciones.

a) Difracción de Rayos X (DRX)

En 1912 Friedrich, Knipping y Laue demostraron la difracción de rayos X en monocristales, estudio que se refería a la radiación electromagnética y la cristalografía clásica, lo que constituye un nuevo punto de partida. Posteriormente padre e hijo Bragg demostraron la relación entre el diagrama de difracción y la estructura cristalina.



La difracción de rayos X es uno de los métodos más usados por su precisión en la determinación de posiciones atómicas. En los compuestos inorgánicos las distancias derivadas de la estructura dan información sobre las uniones dentro de las moléculas y entre ellas.

Este método consiste en la incidencia de un haz de rayos X, los cuales tienen el mismo orden de magnitud que el espacio interatómico del material, entre 0.6 y 1.9 Å [76], donde la radiación se dispersa en todas direcciones. Los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos pueden tener contribuciones destructivas o constructivas, a estas últimas se le conoce como difracción (Figura 37).

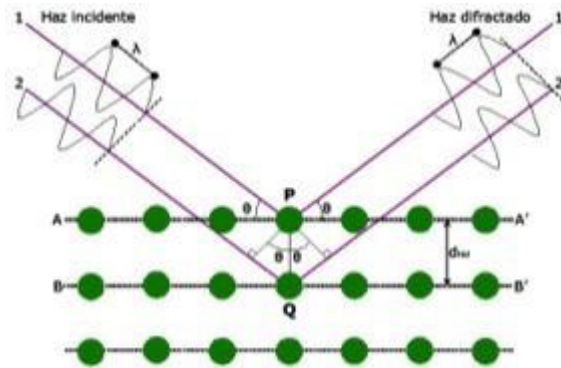


Figura 37.- Interacción de Rayos X con los planos de un material cristalino

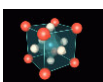
Para describir este comportamiento se encontró la relación entre la distancia interplanar y el ángulo de difracción, el cual se define por la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (23)$$

donde λ = longitud de onda del haz incidente; d = distancia interplanar; θ = ángulo de difracción (2θ). La distorsión o ensanchamiento de los haces difractados transmiten información sobre la deformación del cristal y el tamaño de grano.

b) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de una muestra, por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido (entre 4nm y 200nm) por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides. Después de que el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector específico para cada uno de ellas [77]. Cuando los electrones acelerados entran en un sólido,



se dispersan elásticamente (por interacciones electrostáticas con núcleos atómicos) e inelásticamente (por interacciones con electrones).

Tipos de señales

Dentro de las señales que un haz de electrones nos puede proporcionar de una muestra son los electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, fluorescencia de rayos X, electrones Auger, y la radiación continua.

Electrones secundarios

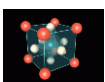
Esta señal tiene la mayor densidad y resolución. Los electrones secundarios se generan a profundidades diferentes de la muestra, pero debido a que son electrones de baja energía (menor a 5eV), sólo los electrones cerca del detector podrán ser colectados, por lo que sólo proporciona información de la topología o relieve de la muestra.

Electrones retrodispersados

A diferencia de los electrones secundarios, los electrones retrodispersados tienen mayor energía, $>5\text{eV}$, y pueden producirse desde una mayor profundidad hasta la superficie de la muestra y llegar al detector. Esta señal se produce cuando un electrón en el haz de electrones interactúa con el núcleo de un átomo, rebotando hacia afuera de la muestra sin pérdidas de energía. Esta señal no tiene tanta resolución ni lleva tanta información topológica como los electrones secundarios, sin embargo, proporciona información acerca de la composición química por medio del contraste de imagen, es decir, la brillantez de la imagen dependerá del número atómico del elemento, a mayor brillantez mayor será el número atómico de dicho elemento y viceversa.

Rayos X característicos

Esta señal se produce después de que un electrón es sacado de su órbita por el haz de electrones, entonces el átomo se vuelve inestable y para regresar a su estado basal otro electrón del orbital siguiente o de cualquier otro nivel llena esa vacancia. Sin embargo, la energía de estos orbitales es diferente, y al llenar el hueco la diferencia de energía entre los orbitales libera un haz de rayos X. Un análisis muy importante, además de conocer la topología de la muestra es la composición química, la cual se realiza por medio de



microanálisis químico llamado EDS. Esta técnica se realiza por dispersión de energía de rayos X. Se caracteriza por analizar todos los elementos de la tabla periódica con número atómico $Z > Be$, y la concentración mínima de detección varía desde un 0.1% a 1% en peso. [78]

La penetración de los rayos X y el tipo de señal que se emite dependiendo la profundidad de donde provienen está representada con una pera en sección transversal como se muestra en la Figura 38.

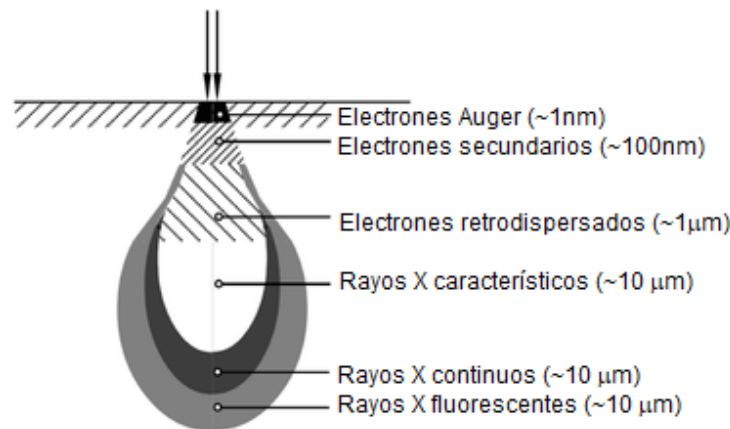


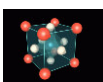
Figura 38.- Esquema de la profundidad a la que se produce cada tipo de señal dependiendo la interacción de los Rayos X con la materia[60]

2.8.2.2.- Tipos de MEB

La fuente de electrones y la forma en la que se extraen son parte fundamental. Existen cátodos de tungsteno, hexaboruro de lantano o de emisión de campo. La extracción de los electrones puede ser por efecto termoiónico o por emisión de campo. Cada una de estas características le confieren cierta resolución o aumentos permitidos dependiendo la interacción con las muestras, en la Tabla 12 se muestran las diferencia entre ellos[77].

Tabla 12.- Límites de resolución y aumentos de los tipos de MEB

MEB	Resolución (nm)	Mínimo aumentos	Máximos aumentos
Efecto termoiónico	3-4	10X	300 000X
Emisión de campo	1	25X	1 000 000X



Piezoelectric, Dielectric and Ferroelectric Properties of $(1-x)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ Lead-Free Solid Solution

BRENDA CARREÑO-JIMÉNEZ,¹ ARMANDO REYES-MONTERO ,²
M.E. VILLAFUERTE-CASTREJÓN,²
and RIGOBERTO LÓPEZ-JUÁREZ ^{1,3}

1.—Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190 Morelia, Michoacán, Mexico. 2.—Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, A.P. 70-360, C.P. 04510 CDMX, Mexico. 3.—e-mail: rlopez@iim.unam.mx

The lead-free solid solution $(1-x)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ [KNLNS-*x*BBNZ] with $0.02 < x < 0.05$ was successfully prepared by a conventional solid-state route. The effect of BBNZ on the KNLNS phase structure, microstructure and electrical properties was investigated. X-ray diffraction patterns demonstrated a single-phase perovskite-type structure and for $0.02 < x < 0.03$ a rhombohedral–tetragonal (*R–T*) phase coexistence. In addition, the average crystal size greatly decreased with BBNZ doping. Furthermore, the piezoelectric and ferroelectric properties of the KNLNS-*x*BBNZ ceramics were enhanced at $x = 0.02$ ($d_{33} = 292$ pC/N, $-d_{31} = 100$ pC/N, $k_p = 48\%$, $\epsilon_r = 5876$, $\tan \delta = 0.03$) due to a high polarizability at a local level. For $x = 0.02$, the solid solution showed good thermal stability of the d_{33} piezoelectric constant. As a result, this lead-free solid solution holds potential for applications in electric generators and high-temperature sensors.

Key words: Lead-free piezoceramics, solid-state route, piezoelectric properties, phase coexistence

INTRODUCTION

The ‘state of the art’ in the synthesis, processing and electrical properties of lead-free ceramics reveals that doped potassium–sodium niobate (KNN) materials are the most promising candidates to replace lead zirconate-titanate (PZT) materials. Recent studies have reported that KNN-based materials have piezoelectric properties that are similar—and sometimes superior—to those of PZT-based ceramics.^{1–5} The high d_{33} and $-d_{31}$ values, together with a good electromechanical coupling factor (k_p) and high Curie temperature (T_C) make

these compositions suitable for applications such as high-temperature sensors, actuators and generators.

The enhanced piezo-ferroelectric properties of these compositions arise from the coexistence of rhombohedral–tetragonal (*R–T*) or rhombohedral–orthorhombic–tetragonal (*R–O–T*) phases as reported elsewhere.^{6–8} The polymorphic phase transition (PPT) or phase coexistence, improves the electrical behaviour of these materials, although most of them are highly temperature dependent. Consequently, thermal stability is a critical issue that must be considered during the design of electronic devices.^{9,10}

Most studies investigating the synthesis of KNN ceramics highlight the difficulty associated with achieving high-density materials lacking impurity

(Received April 23, 2018; accepted June 27, 2018)

phases.¹⁰ Accordingly, a variety of synthesis methods have been tested, including sol-gel, hydrothermal, microwave-hydrothermal and conventional solid-state reactions.^{11–17} In terms of practical use, the conventional solid-state reaction represents a low-cost method, given that carbonates and oxide reagents are inexpensive.

On the other hand, there are few reports concerning the final technological applications of lead-free KNN ceramics.^{18–22} Some of the above mentioned drawbacks are related to the thermal stability and the presence of impurity phases. Both issues have influenced the final electric performance. In this work, the synthesis and piezo-ferroelectric properties of KNLNS-*x*BBNZ ceramics are reported, with special emphasis on the thermal stability of their piezoelectric properties.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Powder Preparation and Sintering

Ceramics with $1 - x(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3 - x\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ (KNLNS-*x*BBNZ) (*x* = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045 and 0.05) compositions, were prepared by conventional solid-state reaction from the adequate mixture of oxides and carbonates. Na_2CO_3 (Merck, 99.9%), Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.99%), K_2CO_3 (JT Baker, 99.8%), BaCO_3 (Sigma-Aldrich, 99%), Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.99%), ZrO_2 (Sigma-Aldrich, 99%), Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) and Sb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.99%) were used as starting raw materials. Reagents were dried at 170°C for 4 h to eliminate the adsorbed moisture before being used. They were then weighed and mixed using acetone. The mixture was calcined at 850°C for 3 h. Afterwards, the powders were ball milled in a

plastic jar with zirconia grinding media for 12 h in ethanol and dried at 120°C for 4 h. Samples 13 mm in diameter and 2 mm thick were uniaxially pressed at 260 MPa and sintered between 1120°C and 1180°C for 4 h. The samples required different sintering temperatures to obtain optimal properties because the studied solid solutions have different melting points. Moreover, the density of the sintered samples was determined using the Archimedes method.

Structural and Microstructural Analysis

The sintered pellets were analyzed to identify the crystalline phases by x-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany; CuK_α radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The XRD patterns were recorded over an angular range of 20–80° (2θ) with 0.02° step size, using a working voltage and current of 40 kV and 40 mA, respectively. The samples were microstructurally characterized using a field emission scanning electron microscope (SEM; JEOL-J7600F, Tokyo, Japan).

Piezoelectric and Ferroelectric Properties

For the electrical measurements, samples were polished and silver electrodes were coated on both sides of the sintered samples and fired at 500°C for 30 min. Ceramics were polarized at room temperature under a 4 kV/mm *dc* electric field in a silicone oil bath for 30 min. The piezoelectric constant d_{33} was measured using a PiezoMeter (Piezotest, UK). The d_{31} and electromechanical coupling coefficient (k_p) were determined at room temperature by an iterative automatic method for analysis of complex impedance measurements.²³ The dielectric constant

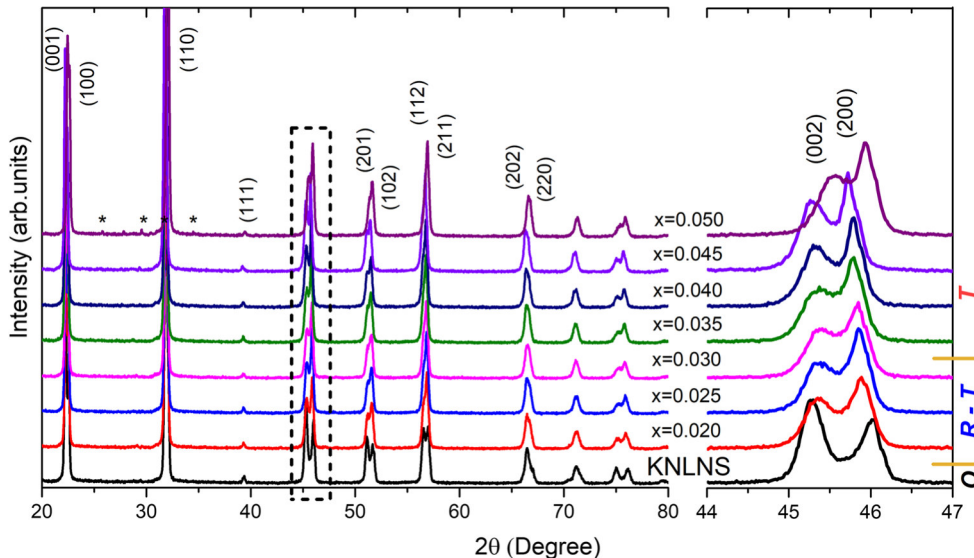


Fig. 1. XRD diffraction patterns of KNLNS-*x*BBNZ sintered ceramics between 20° and 80° (2θ), including a magnification of the (002/200) peak at 44.5–46.5° (2θ).

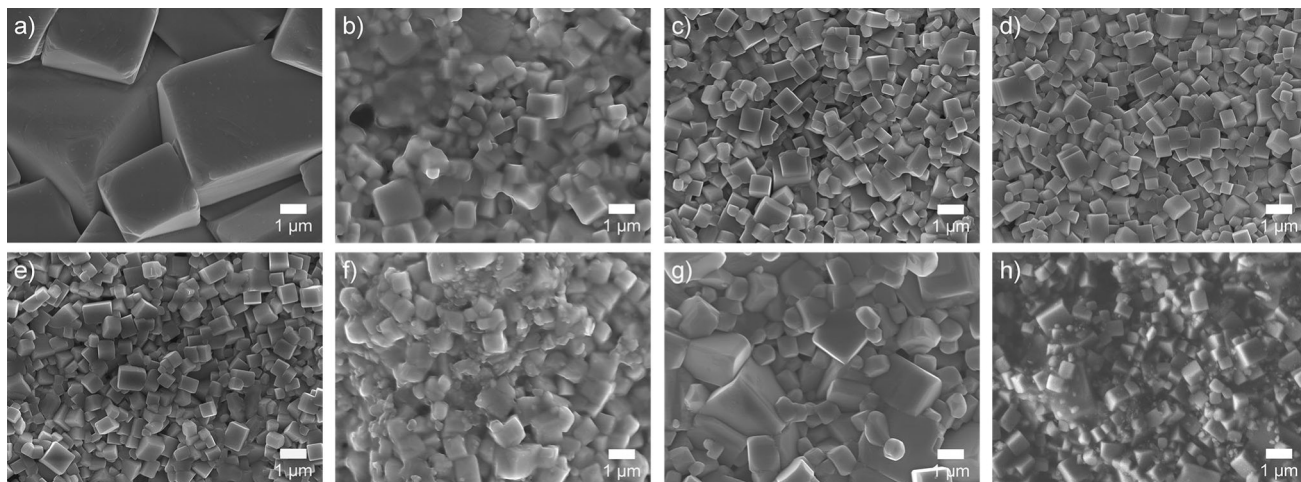


Fig. 2. SEM micrographs of KNLNS- x BBNZ sintered ceramic with $x =$ (a) 0, (b) 0.02, (c) 0.025, (d) 0.03, (e) 0.035, (f) 0.04, (g) 0.045 and (h) 0.05.

Table I. Piezoelectric properties and average crystal size of KNLNS- x BBNZ and pure KNLNS sintered ceramics

Composition (x)	d_{33} (pC/N)	$-d_{31}$ (pC/N)	k_p (%)	ϵ_r (max)	Grain size (μm)
0	242	72	42	6064	4.6
0.020	292	100	48	5876	0.8
0.025	276	103	44	5375	0.6
0.030	275	94	44	5480	0.7
0.035	271	96	42	5326	0.5
0.040	266	90	41	5774	0.5
0.045	246	76	34	5872	0.3
0.050	236	78	34	4911	0.2

was determined at different temperatures using an impedance analyzer (Agilent 4294A, Santa Clara, CA, USA) at 100 kHz. Finally, the ferroelectric loops were acquired using a RT66B ferroelectric tester (Radiant Technologies, Albuquerque, NM, USA) at 100 Hz.

RESULTS AND DISCUSSION

The phase evolution of KNLNS- x BBNZ sintered pellets was characterized by XRD and the patterns are shown in Fig. 1. Most of the compositions revealed a pure perovskite structure indicating the formation of a solid solution, except for $x = 0.045$ and 0.05, where the solubility limit is reached. The observed impurity is typical in these materials²⁴ and consists of $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ with a tungsten bronze structure.²⁵ A magnification around 45° (002 and 200 reflections) is also plotted in Fig. 1. This gives a clearer picture of the phase transition that occurs with the addition of BBNZ. For pure KNLNS, the crystal structure reveals an orthorhombic (O) phase due to the higher intensity of the 002 peak

compared with the 200 reflection. For the $0.02 < x < 0.03$ compositions, the coexistence of tetragonal-rhombohedral (R - T) crystal structures is apparent. This is evident from the change in the 002/200 peak intensities. Furthermore, samples with $x > 0.03$ exhibited a dominant tetragonal (T) structure.¹⁷

In order to provide insight into the average crystal size and morphology of KNLNS- x BBNZ sintered samples, SEM images are shown in Fig. 2. The crystals have a cubic-like morphology, characteristic for these materials.^{25,26} Moreover, the mean crystal size diminishes with an increase in BBNZ content. The average crystal size was measured using the *ImageJ* software and the results are shown in Table I. It can be observed that the average crystal size is between 0.8 and 0.2 μm as x increases from 0.02 to 0.05. Likewise, all samples exhibited a dense surface morphology including large and small grains. Therefore, a dense structure developed because smaller grains occupy the gaps among the larger ones, an important characteristic for enhancing the electrical properties of these materials.^{1,27,28}

The ferroelectric loops measured at room temperature for KNLNS- x BBNZ ceramics are presented in Fig. 3a. The average coercive field (E_C), calculated from the positive and negative coercive fields, and the remnant polarization (P_r) are plotted in Fig. 3b. All samples show well-saturated P - E loops, representative of typical ferroelectrics. In addition, P_r increases with BBNZ content up to $x = 0.025$ and then slightly decreases. For the un-doped sample, P_r is close to $7.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, while compositions near the PPT approach $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. This behavior agrees with the XRD results, i.e. the polarization is maximum for samples located near the tetragonal-rhombohedral phase coexistence. On the other hand, the E_C remains between 12 kV/cm and 14 kV/cm. It is well-known that the presence of the PPT near room temperature implies an easier domain reorientation (i.e. remnant polarization enhancement) due to the existence of more possible orientation directions for the polarization vector.¹⁷ This is directly correlated with improved dielectric and piezoelectric properties as discussed below.

The piezoelectric parameters for KNLNS- x BBNZ ceramics are presented in Table I. From the results, it is clearly observed that the highest piezoelectric properties were measured at $x = 0.02$. The d_{33} value reported in this work is larger than those reported in the KNN-based ceramic in other compositions.^{29–32} This behavior corresponds with the crystallographic and ferroelectric characteristics. It is well known that there are 14 polarization directions (6-tetragonal, 8-rhombohedral) at the phase boundary which leads to high electrical performance.³³ The coexistence of both tetragonal and rhombohedral crystal structures contributes to the enhancement of piezoelectric performance due to the easy poling state of the samples. Figure 4 shows a representation of the complex impedance at

resonance in the fundamental radial mode, of a thin disk, thickness poled ($t = 1 \text{ mm}$ and $D = 10.68 \text{ mm}$) at room temperature. The peaks of the real part [resistance (R)] of the complex impedance (Z^*) and the real part [conductance (G)] of the complex admittance (Y^*) are used in the determination of some piezoelectric, dielectric and elastic material coefficients. From these data, the resonance and antiresonance frequencies, which are initial values for the iterative calculation of the piezoelectric parameters, were obtained. In our case, the experimental and the fitted data are in good agreement, indicating that the calculated parameters are highly reliable. The good fit of the $x = 0.02$ sample was mainly due to the density of the ceramic material obtained (free of internal defects), as well as the clear separation and intensity of the resonance/antiresonance peaks.²³

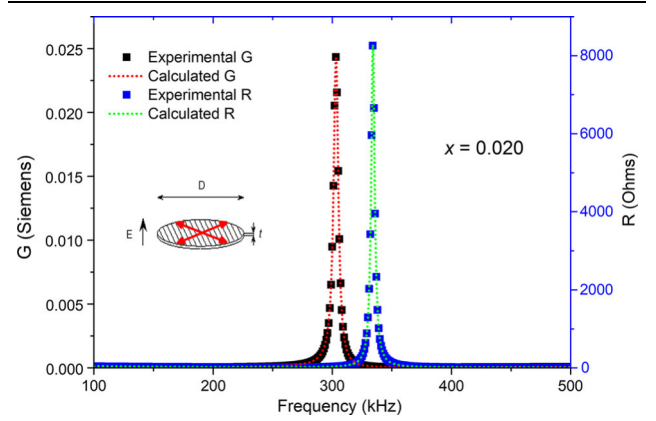


Fig. 4. R and G peaks, calculated at room temperature, for the fundamental radial mode of a thin disk ($t = 1 \text{ mm}$ and $D = 10.68 \text{ mm}$).

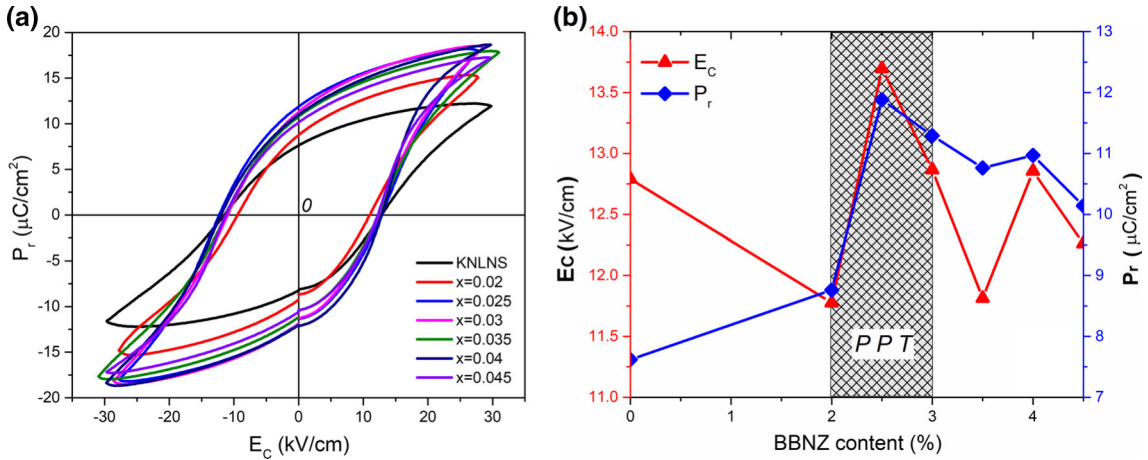


Fig. 3. (a) Ferroelectric hysteresis loops measured at room temperature for KNLNS- x BBNZ ceramics. (b) E_C and P_r values for different x content.

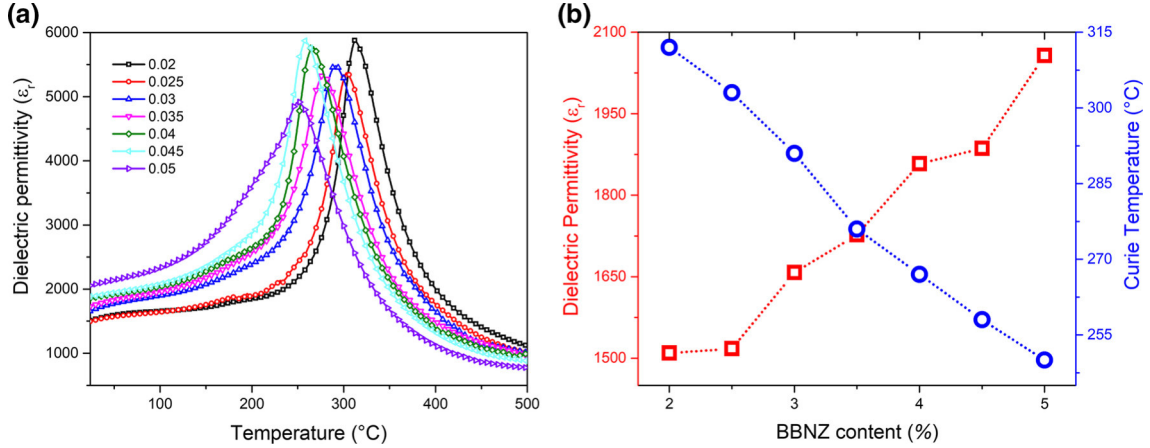


Fig. 5. (a) Dielectric permittivity measured at 1 kHz and (b) variations of ϵ_r and T_C for KNLNS- x BBNZ ceramics.

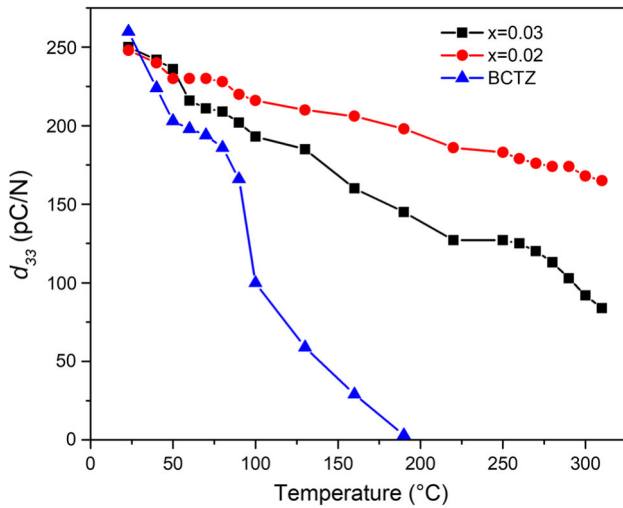


Fig. 6. Piezoelectric d_{33} constant versus temperature of KNLNS- x BBNZ ($x = 0.02$ and 0.03) and BCTZ sintered ceramics.

The dielectric permittivity (ϵ_r) for all KNLNS- x BBNZ samples is shown in Fig. 5. It is observed that upon increasing x both T_{O-T} and T_C shift to lower values, and T_{R-O} approaches room temperature when $0.02 < x < 0.03$. This could be attributed to the substitution of cations at the A and B sites of the perovskite structure. For example, Nb^{5+} has an ionic radius of 0.64 \AA when it is sixfold coordinated while Zr^{4+} is 0.72 \AA .³⁴ On the other hand, it is well known that $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})^{2+}$ and BaZrO_3 diminish both T_{O-T} and T_C .⁷ Thus, the PPT construction close to room temperature enhances the ferroelectric, piezoelectric and dielectric properties as explained above. The permittivity or dielectric constant and the remnant polarization increase because of the $R-T$ phase coexistence. Figure 5b demonstrates that doping of the B-site of the perovskite structure induces a shift of the T_C towards room temperature, which is mainly produced by lattice distortions.^{3,8}

It is worth noting that the T_C remains high for all compositions, which prevents facile depolarization. Thus, samples with the best piezoelectric performance were exposed to a depolarization treatment to evaluate their piezoelectric stability. For comparison, a $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCTZ $x = 0.15$)^{33,35} sample was also measured under the same characteristics.

The obtained results are shown in Fig. 6. The d_{33} piezoelectric constant remains high after the depolarization process at 200°C ($\sim 200 \text{ pC/N}$), and even after heating at 300°C , the d_{33} is around 60% of its initial value ($\sim 175 \text{ pC/N}$), while the properties of the BCTZ composition decreased by more than 70% when the sample was heated at 100°C ($\sim 100 \text{ pC/N}$). The depolarization process in piezo-ferroelectric ceramics gradually occurs due to a ferroelectric-ferroelectric phase coexistence, since the dipoles are slowly reoriented. This can explain the wide stability of the piezoelectric parameters. Therefore, the KNLNS- x BBNZ with $x = 0.02$ would be a suitable solid-solution for high-temperature sensor applications.

CONCLUSIONS

$(1-x)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{ZrO}_3$ lead-free solid solution piezoceramic was synthesized by a conventional solid-state method. The piezoelectric properties (d_{33} and k_p) for the bulk ceramics were maximum at $x = 0.02$ reaching 292 pC/N and 48%, respectively. The enhancement of piezoelectric properties is attributed to the coexistence of tetragonal and rhombohedral phases. A remarkable temperature stability for the electrical characteristics was observed. For $x = 0.02$ the d_{33} was close to 60% of its original value (even after thermal depolarization treatment at 300°C). These properties make the KNLNS- x BBNZ solid solution a suitable candidate for generators and high temperature sensors.

ACKNOWLEDGEMENTS

B. Carreño-Jiménez gratefully thanks CONACyT-México for providing a M.Sc. scholarship. The authors thank Omar Novelo (IIM-UNAM) and Neftalí Razo (ENES-Morelia) for SEM images and technical assistance, respectively. Also, to Federico González García and LDRX (T-128) UAM-I for XRD measurements. M. E. Villafuerte-Castrejón gratefully acknowledges PAPIIT-UNAM (IN109018) for financial support.

REFERENCES

1. L. Jiang, Y. Li, J. Xing, J. Wu, Q. Chen, H. Liu, D. Xiao, and J. Zhu, *Ceram. Int.* 43, 2100 (2017).
2. W. Wu, M. Chen, B. Wu, Y. Ding, and C. Liu, *J. Alloys Compd.* 695, 1175 (2017).
3. X. Wang, J. Wu, X. Cheng, B. Zhang, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang, and X. Lou, *J. Phys. D Appl. Phys.* 46, 495305 (2013).
4. R. Zuo, X. Fang, and C. Ye, *Appl. Phys. Lett.* 90, 092904 (2007).
5. B. Wu, H. Wu, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, and S.J. Pennycook, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 15459 (2016).
6. K. Zhang, Y. Guo, D. Pan, H. Duan, Y. Chen, H. Li, and H. Liu, *J. Alloys Compd.* 664, 503 (2016).
7. X. Tang, T. Chen, Y. Liu, J. Zhang, T. Zhang, G. Wang, and J. Zhou, *J. Alloys Compd.* 672, 277 (2016).
8. F. Rubio-Marcos, R. López-Juárez, R.E. Rojas-Hernández, A. del Campo, N. Razo-Pérez, and J.F. Fernandez, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 23080 (2015).
9. K. Yoshida, K. Kakimoto, M. Weiß, S.J. Rupitsch, and R. Lerch, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 10TD02 (2016).
10. X. Chen, G. Liu, G. Huang, X. Li, X. Yan, and H. Zhou, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28, 13126 (2017).
11. Y. Shiratori, A. Magrez, and C. Pithan, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2075 (2005).
12. D.Q. Zang, Z.C. Qin, X.Y. Yang, H.B. Zhu, and M.S. Cao, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 57, 31 (2011).
13. N. Liu, K. Wang, J.F. Li, and Z. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 1884 (2009).
14. J.H. Lv, M. Zhang, M. Guo, W.C. Li, and X.D. Wang, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4, 571 (2007).
15. R. López-Juárez, R. Castañeda-Guzmán, and M.E. Villafuerte-Castrejón, *Ceram. Int.* 40, 14757 (2014).
16. W. Wu, M. Chen, B. Wu, Y. Ding, and C. Liu, *J. Alloys Compd.* 695, 2981 (2017).
17. Y. Zhao, Z. Xu, H. Li, J. Hao, J. Du, R. Chu, D. Wei, and G. Li, *J. Electron. Mater.* 46, 116 (2017).
18. I. Kanno, T. Ichida, K. Adachi, H. Kotera, K. Shibata, and T. Mishima, *Sens. Actuator A Phys.* 179, 132 (2012).
19. K.H. Lam, X.X. Wang, and H.L.W. Chan, *Sens. Actuator A Phys.* 125, 393 (2006).
20. A.G. Akyurekli, M. Gurbuz, M. Gul, H. Gulec, and A. Dogan, in *International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy, Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric*, 2014.
21. E. Sapper, A. Gassmann, L. Gjødvad, W. Jo, T. Granzow, and J. Rödel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, 653 (2014).
22. S.L. Yang, S.M. Chen, C.C. Tsai, C.S. Hong, and S.Y. Chu, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 60, 408 (2013).
23. C. Alemany, A.M. González, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, and J. Mendiola, *J. Phys. D Appl. Phys.* 28, 945 (1995).
24. D. Lin, K.W. Kwok, and H.L.W. Chan, *J. Appl. Phys.* 102, 034102 (2007).
25. T.A. Skidmore and S.J. Milne, *J. Mater. Res.* 22, 2265 (2007).
26. R. López-Juárez, F. González-García, J. Zárate-Medina, R. Escalona-González, S. Díaz de la Torre, and M.E. Villafuerte-Castrejón, *J. Alloys Compd.* 509, 3837 (2011).
27. B. Wu, J. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, *Dalton Trans.* 44, 21141 (2015).
28. W. Wu, M. Chen, J. Li, Y. Ding, and C. Liu, *J. Alloys Compd.* 670, 128 (2016).
29. J. Kim and J.H. Koh, *Ceram. Int.* 43, S92 (2017).
30. B. Zhang, X. Wang, X. Cheng, J. Zhu, D. Xiao, and J. Wu, *J. Alloys Compd.* 581, 446 (2013).
31. H. Li, W.Y. Shih, and W.H. Shih, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 3070 (2007).
32. D.W. Wu, R.M. Chen, Q.F. Zhou, K.K. Shung, D.M. Lin, and H.L.W. Chan, *Ultrasonics* 49, 395 (2009).
33. A. Reyes-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A.M. González, S.O. Rea-López, M.P. Cruz, and M.E. Villafuerte-Castrejón, *Smart Mater. Struct.* 24, 065033 (2015).
34. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32, 751 (1976).
35. A. Reyes-Montero, P. Ramos-Alvarez, A.M. González, R. López-Juárez, and M.E. Villafuerte-Castrejón, *Appl. Sci.* 7, 214 (2017).