



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica.

**“Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$:
relación entre la estructura y las propiedades eléctricas”**

Fernando Rubio Marcos

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Director:

Prof. José Francisco Fernández Lozano



Instituto de Cerámica y Vidrio

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2009

Los autores de este trabajo agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación de los proyectos CICYT MAT2007-66845-C02-01 y MAGIN PIF2006-60f0121. Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, y a la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio, por permitir la realización de la presente tesis doctoral.

Fernando Rubio Marcos quiere expresar su agradecimiento a la Comunidad de Madrid por la concesión de la beca de formación de personal investigador de la comunidad de Madrid, FPI-CAM regulado por el Real Decreto 63/2006, destinada a realizar la tesis doctoral.

Las cerámicas piezoeléctricas nacieron en los años 1940 con el descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad como la fuente de la inusual constante dieléctrica de los condensadores cerámicos de Titanato de Bario [i]. Desde entonces han sido el motor de una industria que ha permitido el desarrollo de numerosas aplicaciones prácticas como los transductores piezoeléctricos, los PTC, ó las válvulas electro-óptica. Dos son los sistemas composicionales que han dominado los materiales cerámicos ferroeléctricos y piezoeléctricos, el titanato de bario y el zirconato titanato de plomo, PZT. Los acontecimientos más recientes en el campo de los materiales cerámicos piezoeléctricos han sido sus aplicaciones en medicina como actuadores de ultrasonidos, sensores en automoción y el desarrollo de películas gruesas y delgadas de piezoeléctricos para memorias no volátiles. En la actualidad existe una necesidad en buscar materiales alternativos al PZT, el hecho de que el óxido de plomo se volatilice durante el proceso de sinterización, que sea un elemento que permanece largo periodos de tiempo en el medio ambiente y que además se acumula en los organismos, causando daños cerebrales y al sistema nervioso ha supuesto un endurecimiento de la legislación de muchos países. Por lo tanto el plomo está siendo retirado de los procesos industriales según una normativa publicada por la Unión Europea (RoHS 2002/95/CE) [ii]. Sin embargo, los sistemas piezoeléctricos están fuera de ésta normativa debido a la falta de una alternativa real al PZT. En base a estas premisas Y. Saito y col. [iii] describieron propiedades piezoeléctricas excepcionalmente elevadas en materiales basados en el sistema pseudo ternario $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ – $LiTaO_3$ – $LiSbO_3$ obtenidos bajo complejos métodos de síntesis. A la luz de los resultados de Saito la Comunidad Científica se ha volcado en los últimos años en la comprensión y diseño de nuevos piezoeléctricos libres de plomo.

En la presente memoria se abordará el diseño de un proceso de síntesis en estado sólido que permita obtener de forma reproducible y simple, partículas reactivas para producir materiales cerámicos. El refinamiento del tamaño de partícula en la obtención de polvos de KNL–NTS por reacción en estado sólido se debe a dos factores (i) la adecuación del tamaño de partícula de los precursores y (ii) la utilización de bajas temperaturas de calcinación en la proximidad de la reacción de descomposición de los carbonatos precursores. Los polvos cerámicos resultantes presentan tamaños promedio de partícula de 70 nm y una coexistencia de fases tetragonal y ortorrómbica en la estructura perovskita. Las

calcinaciones a elevadas temperaturas producen la estabilización de la simetría ortorrómbica. La estequiometría influye en el proceso de densificación del sistema KNL–NTS. A lo largo de este trabajo se evidenciará la presencia de una fase líquida transitoria, rica en Nb_2O_5 , que favorece el crecimiento del tamaño de grano y produce la disolución parcial de los granos de KNL–NTS. Este fenómeno de disolución de los granos produce la aparición y segregación de una fase secundaria cristalina de tipo bronce de wolframio, TTB, rica en Li^+ . Un exceso de cationes alcalinos favorece la densificación y una menor formación de fase TTB.

Se comprobará como la temperatura de sinterización es un factor crítico, el cual debe de ser controlado ya que temperaturas elevadas $\geq 1125^\circ\text{C}$, producen procesos de descomposición y volatilización de los elementos constituyentes del sistema, principalmente de Na^+ . Del mismo modo el tiempo de sinterización es otro de los factores determinantes en la homogenización composicional del sistema. La proporción de fase secundaria, TTB, disminuye con el tiempo de sinterización así como la fase perovskita evoluciona hacia un mayor contenido de fase tetragonal. La evolución hacia una mayor razón de tetragonalidad con el tiempo de sinterización es debida a la minimización del polimorfismo de fase presente en el sistema. La estabilización de la fase tetragonal y la homogenización composicional producida mediante una adecuada sinterización produce la reducción de la difusividad en el sistema KNL–NTS.

La incorporación de ZnO produce diferentes efectos sobre la estructura, microestructura y propiedades eléctricas de las cerámicas KNL–NTS. Estructuralmente niveles altos de dopado de ZnO, provocaron la aparición de una fase secundaria con estructura tipo bronce de wolframio. Asimismo, el polimorfismo de fases de la estructura KNL–NTS se estabiliza por la adición de ZnO, debido a la generación de heterogeneidades composicionales. La adición de ZnO produce un incremento de las temperaturas de transición ferro-paraeléctrica y ortorrómbica–tetragonal, $T_{\text{O-T}}$, así como una reducción lineal de la constante dieléctrica a temperatura ambiente.

La presencia de la fase de transición, $T_{\text{O-T}}$, en las proximidades de la temperatura ambiente, de naturaleza polimórfica, juega un papel relevante en la etapa de polarización de las cerámicas basadas en el sistema KNL–NTS. Y finalmente se ha establecido una correlación lineal entre la razón de tetragonalidad y las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas. Se propone que en estos sistemas la

mejora de la respuesta piezoeléctrica está asociada al aumento de la tetragonalidad de la estructura cristalina.

[i] G. Busch, “*Early History of Ferroelectricity*”, *Ferroelectrics*, **74**, 267–84 (1987)

[ii] EU Directive 2002/95; http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm

[iii] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, “*Lead-free piezoceramics*”, *Nature (London)*. **432**, 84-7 (2004).

Capítulo 1	1
<u>Introducción</u>	1
1. Ferroelectricidad y piezoelectricidad en cerámicas tipo perovskita	3
1.1. Principios de la ferroelectricidad	3
1.2. Materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita	7
1.3. Piezoelectricidad en cerámicas ferroeléctricas	10
2. Materiales Piezoeléctricos libres de plomo	11
Capítulo 2	34
<u>Objetivo general</u>	34
Capítulo 3	38
<u>Metodología Experimental</u>	38
3.1 Síntesis de los polvos cerámicos	40
3.1.1. Obtención de los polvos de síntesis	40
3.1.2. Conformado y sinterización de las cerámicas	45
3.1.3. Modificación por dopado de las cerámicas de KNL-NTS	48
3.2. Técnicas experimentales	49
3.2.1. Densidad (δ)	49
3.2.2. Adsorción Física de N ₂ . Superficie Específica (BET)	51
3.2.3. Tamaño de partícula	53
3.2.4. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)	54
3.2.5. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	55
3.2.6. Difracción de rayos X (DRX)	55
3.2.7. Espectroscopía Raman	59
3.2.8. Técnicas de Microscopía	63
3.2.8.a.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	63
3.2.8.b.- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	65
3.2.9. Técnicas de caracterización eléctrica	66
3.2.9.a.- Preparación de las muestras	66
3.2.9.b.- Medidas eléctricas	66
3.2.9.c.- Medidas de histéresis	67
3.2.9.d.- Medidas Piezoeléctricas	68
3.2.9.e.- Determinación de las contribuciones extrínsecas y respuesta no lineal	69
Capítulo 4	74
<u>Síntesis de KNL-NTS mediante reacción en estado sólido</u>	74
4.1 Efecto de la temperatura de calcinación	76
4.1.1. Análisis Termo Diferencial y Termo Gravimétrico (ATD-TG)	76
4.1.2. Caracterización mediante espectroscopia de Infrarrojo (IR-TF)	78
4.1.3. Caracterización microestructural (MEB-EC, MET y S _E)	81
4.1.4 Caracterización estructural (DRX y Espectroscopia Raman)	84

4.2 Efecto de la estequiometría.....	90
4.2.1 Análisis Termo Diferencial y Termo Gravimétrico (ATD–TG).....	90
4.2.2 Caracterización mediante espectroscopia de Infrarrojo (IR–TF).....	92
4.2.3. Caracterización microestructural (MEB-EC, MET y S _E).....	93
4.2.4 Caracterización estructural: DRX y Espectroscopia Raman.....	95
 Capítulo 5	103
<u>Microestructura, estructura y propiedades dieléctricas de piezocerámicas KNL-NTS</u>	103
5.1 Estudio de la composición sub-estequiométrica: K_{0,38}NL–NTS.	105
5.1.1 Evolución microestructural.....	106
5.1.2 Evolución estructural.....	115
5.1.3 Propiedades eléctricas.....	118
5.2. Estudio de la composición estequiométrica: K_{0,44}NL–NTS.	125
5.2.1 Evolución microestructural.....	125
5.2.2 Evolución estructural.....	129
5.2.3 Propiedades eléctricas.....	132
5.3 Estudio de la composición sobre-estequiométrica: K_{0,48}NL–NTS.	139
5.3.1 Evolución microestructural.....	139
5.3.2 Evolución estructural.....	144
5.3.3 Propiedades eléctricas.....	146
5.4 Comparación del sistema KNL–NTS en base a la estequiometría.....	150
 Capítulo 6	158
<u>Efecto de la adición de ZnO en KNL-NTS</u>	158
6.1 Evolución de la Estructura y Microestructura.....	160
6.2 Propiedades Dieléctricas.....	171
 Capítulo 7	177
<u>Influencia de la temperatura en el proceso de polarización del KNL-NTS</u>	177
7.1 Estudio de la influencia de la temperatura en el proceso de polarización del sistema KNN modificado.....	179
7.1.1 Dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura.....	179
7.1.2 Dependencia de las propiedades ferroeléctricas con la temperatura.....	182
7.1.3 Cálculo de la reorientación de dominios de 90 ° mediante DRX.....	184
7.1.4 Estudio de la tensión estructural mediante Espectroscopia Raman.....	188
7.2 Estudio de las contribuciones extrínsecas y de la respuesta no lineal del KNN modificado.....	191
7.2.1 Dependencia de las propiedades macroscópicas con la temperatura.....	191
7.2.2 Respuesta no lineal del KNL–NTS.....	195

Capítulo 8	201
<u>Propiedades ferro–piezoeléctricas del sistema KNL–NTS en función de la estructura cristalina.</u>	201
8.1 Propiedades ferroeléctricas del sistema KNL–NTS.	203
8.1.1 Dependencia de las propiedades ferroeléctricas con el tiempo de sinterización y la estequiometría de la composición.	203
8.1.2 Relación de las propiedades ferroeléctricas con la simetría cristalina.	208
8.1.3 Efecto del ZnO en las propiedades ferroeléctricas de las cerámicas KNL–NTS.	210
8.2 Correlación entre la estructura cristalina y las propiedades eléctricas del sistema KNL–NTS.	212
8.2.1 Dependencia de las propiedades piezoeléctricas con el tiempo de sinterización y la estequiometría de la composición.	212
8.2.2 Relación entre la estructura cristalina y propiedades piezoeléctricas.	214
8.2.3 Efecto del ZnO en las propiedades ferroeléctricas de las cerámicas KNL–NTS.	217
Capítulo 9	221
<u>Conclusiones</u>	221

Figura.1.1 Interrelación entre los grupos puntuales de simetría y los fenómenos de piezo-ferroelectricidad.....	4
Figura.1.2 Estructura de dominios en una cerámica ferroeléctrica (a) antes y (b) después de polarizarla..	5
Figura.1.3 Ciclo de histéresis ferroeléctrico.....	6
Figura.1.4 Dependencia típica de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura de un material ferroeléctrico a través de la transición de fase ferro–paraeléctrica.....	7
Figura.1.5 Celda unidad de la perovskita ABX_3	8
Figura.1.6 Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros.....	9
Figura.1.7 (a) Frontera morfotrópica de fases (MPB) y la mejora de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en el sistema $Pb(Zr, Ti)O_3$ (b) Después de MPB [5] se define como un brusco cambio estructural dentro de una solución sólida con la composición. Nota: La MPB es casi independiente de la temperatura.....	12
Figura.1.8 (a) Valores de la constante dieléctrica (b) de d_{33} y (c) de k_p , a temperatura ambiente, en función de la temperatura de Curie, T_c	15
Figura.1.9 Constante dieléctrica frente a la temperatura para un mono cristal de $KNbO_3$ [5].....	16
Figura.1.10 Diagrama de fases para el sistema $KNbO_3$ – $NaNbO_3$, P_c , fase cúbica paraeléctrica, P_{TM1} , fase tetragonal paraeléctrica, P_{TM2-3} , fase pseudo-tetragonal paraeléctrica, P_{OM} , fase ortorrómbica paraeléctrica, A_O , fase ortorrómbica antiferroeléctrica, F_{MONO} , fase monoclinica ferroeléctrica, $F_{O(M1-2)}$, fase ortorrómbica ferroeléctrica, $F_{T1-2(M)}$ fase tetragonal ferroeléctrica y F_R fase romboédrica ferroeléctrica. [5].....	17
Figura.1.11 Detalle del fenómeno de descomposición de una cerámica sinterizada de composición $KNbO_3$ por la generación de fases secundarias higroscópicas en contacto con la humedad [50]	18
Figura.1.12 Diferencia entre un comportamiento polimórfico (PF) y límite de fase morfotrópica (MPB).	22
Figura.1.13 (a) Respuesta piezoeléctrica d_{31} para las composiciones LF, medidas a 25 °C como función del contenido de Li^+ y Ta^{5+} en la composición $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y}Ta_y)O_3$. Las composiciones LF1, LF2 y LF3 se corresponden con $(x, y) = (0.06, 0)$, $(x, y) = (0.04, 0.10)$ y $(x, y) = (0.03, 0.20)$, respectivamente. (b) Comparación de la constante piezoeléctrica d_{33} a 25 °C en función de la T_c para las cerámicas LF y algunos valores de las cerámicas basadas en PZT. Adicionalmente se han añadido los valores para las cerámicas basadas en la composición $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$; LF4, así como las cerámicas texturadas LF3T y LF4T	25

Figura.1.14 Esquema de la conversión topoquímica de la estructura laminar de bismuto BiNN5 ha la estructura laminar de NaNbO ₃ , así como sus micrografías obtenidas por MEB.	26
Figura 3.1 Esquema de la etapa de presíntesis de los nanopolvos cerámicos de composición K _{0.44+x} NL–NTS. (1) Homogenización del tamaño de las materias primas, (2) mezclado y homogenización de las materias primas en función de cada composición (3) tratamiento térmico y (4) molturación del polvo de síntesis.	41
Figura 3.2 Distribución del tamaño de partícula (a) de los carbonatos y (b) de los óxidos molturados.	43
Figura 3.3 Perfiles de calcinación empleados para los polvos cerámicos de composición K _{0.44} NL–NTS a temperaturas de calcinación comprendidas entre 500 y 850 °C.....	44
Figura 3.4 Distribución del tamaño de partícula los polvos calcinados de K _{0.44+x} NL–NTS.....	44
Figura 3.5 Esquema de la etapa de conformado y sinterización de las cerámicas de composición K _{0.44+x} NL–NTS. (1) Aglomeración, (2) conformado y (3) sinterización.	45
Figura 3.6 Perfiles de temperaturas empleados en el proceso de sinterización.	46
Figura 3.7 Esquema de la etapa de dopado de las cerámicas de KNL–NTS. (i) Dispersión de nanopartículas y (ii) dispersión de alta cizalla.....	49
Figura 3.8 Esquema de los componentes de un espectrómetro Raman.	61
Figura 3.9 Esquema de las medidas ferroeléctricas en función de la temperatura.	68
Figura.4.1 (a) Curvas de ATD-TG de los polvos precursores de KNL–NTS (la línea punteada (---) representa la derivada de la curva de TG). (b) Ampliación de la región comprendida entre 600 °C y 1200 °C.....	77
Figura.4.2 Espectros de IRTF de (a) mezcla de los polvos precursores de KNL–NTS, (b) polvos calcinados de KNL–NTS a diferentes temperaturas y (c) detalle de la región entre 1800 cm ⁻¹ y 1350 cm ⁻¹ . (d) Ampliación de la región entre 1000 y 450 cm ⁻¹ ,.....	79
Figura.4.3 Micrografías MEB–EC de los polvos KNL–NTS calcinados durante 2 h a (a) 500 °C (b) 700 °C y (c) 850 °C.....	81
Figura. 4.4 Micrografías MET de los polvos KNL–NTS calcinados durante 2 h a (a) 500 °C (b) 700°C y (c) 850°C.....	83
Figura.4.5 (a) Espectros de difracción de rayos X de los polvos de KNL–NTS calcinados a diferentes temperaturas. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47 °. (c) Evolución del tamaño de cristalito, D, en función de la temperatura de calcinación.....	85

Figura.4.6 (a) Esquema de los modos de vibración del octaedro BO_6 de la perovskita. (b) Espectros Raman de los polvos de KNL–NTS calcinados a diferentes temperaturas.....	86
Figura.4.7 (a) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 440 y 760 cm^{-1} en función de la temperatura. Las curvas Lorentzian (---) representan los modos de vibración Raman E_g (ν_2) y A_{1g} (ν_1). (b) Evolución de la banda A_{1g} en función de la temperatura de calcinación. (c) Representación de FWHM del modo A_{1g} respecto a la temperatura de calcinación.....	88
Figura.4.8 (a) Curvas de TG y (b) ATD de la mezcla inicial de los polvos de $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$	91
Figura.4.9 Espectros de IR-TF de (a) mezcla de los polvos de $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$ sin calcinar y (b) polvos calcinados de $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$ a diferentes temperaturas. (c) Detalle de la región entre 1800 cm^{-1} y 1350 cm^{-1}	93
Figura.4.10 Micrografías FE–SEM de los polvos calcinados de $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$ a 700°C (a) $x = -0.06$ (b) $x = 0.00$ y (c) $x = 0.04$ durante 2 h.	94
Figura.4.11 Micrografías MET de los polvos de $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$ calcinados 700 °C durante 2 h (a) $x = -0.06$ (b) $x = 0.00$ y (c) $x = 0.04$	95
Figura.4.12 (a) Espectros de difracción de rayos X de los polvos de $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$ calcinados a 700 °C durante 2 h. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47 ° (c) Evolución del tamaño de cristalito, D , en función de la composición.	96
Figura.4.13 (a) Micrografía MET y (b) análisis EDS de una partícula de $\text{K}_{0.44}\text{NL-NTS}$ tratada térmicamente a 700 °C–2 h,.....	97
Figura.4.14 (a) Espectros de Raman de los polvos de $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$ calcinados.	98
Figura.4.15 (a) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 440 y 760 cm^{-1} en función de la composición. Las curvas Lorentzian (---) representan los modos de vibración Raman E_g (ν_2) y A_{1g} (ν_1). (b) Evolución de la banda A_{1g} en función de la composición.....	99
Figura.5.1 (a) Densidad de las cerámicas $\text{K}_{0.38}\text{NL-NTS}$ en función de la temperatura de sinterización para un palier de parada de 2 h.	105
Figura.5.2 (a) Densidad de las cerámicas $\text{K}_{0.38}\text{NL-NTS}$ en función del tiempo de sinterización a 1125°C.	106
Figura.5.3 Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas $\text{K}_{0.38}\text{NL-NTS}$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos de sinterización de (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h y (e) 16 h. La micrografía (f) muestra un detalle de la fase líquida transitoria para la muestra sinterizada a tiempos de 1 h.....	107

Figura.5.4 Distribución del tamaño de grano para las muestras sinterizadas a 1125 °C a (a) 1 h y (b) 16 h. Las curvas Gaussianas (---) representan la distribución de granos finos y gruesos. (c) Evolución del tamaño medio de grano en función del tiempo de sinterización.	108
Figura.5.5 Micrografías del K _{0.38} NL–NTS sinterizado a 1125 °C durante 2 h, con presencia de fase secundaria. Además se muestran los EDS de cada uno de los puntos marcados en la micrografía.....	109
Figura.5.6 Micrografías; MOLR, de las superficies pulidas de las cerámicas K _{0.38} NL–NTS sinterizadas a (a) 1125 °C, (b) 1150 °C y (c) 1175 °C.....	111
Figura.5.7 Micrografías de la zona del borde de la muestra K _{0.38} NL–NTS sinterizadas sinterizada a (a) 1125 °C–2 h y (b) 1175 °C–2 h, asimismo se adjunta el análisis EDS de la muestra sinterizada a 1175 °C. (c) Micrografía del interior de la muestra K _{0.38} NL–NTS sinterizadas sinterizada a 1175 °C.	112
Figura.5.8 Micrográficas, MEB–EC, de las cerámicas K _{0.38} NL–NTS donde se observan las vacuolas para las muestras sinterizadas a (a) 1150 y (b) 1175 °C a tiempos de 2h. Micrografías del interior de las vacuolas para las muestras sinterizadas a (c) 1150 y (d) 1175 °C a tiempos de 2 h.	114
Figura.5.9 (a) Espectros de DRX de las cerámicas de K _{0.38} NL–NTS a distintos tiempos de sinterización. (b) Ampliación de la región 2 θ desde 44° hasta 47°. (c) Evolución del % de fase secundaria de bronce de wolframio, TTB, y relación de intensidades de los picos de difracción (002) y (200), $I_{(002)}/I_{(200)}$, en función del tiempo de sinterización.(d) Evolución de los parámetros de red y la tetragonalidad de la fase perovskita con el tiempo de sinterización.....	116
Figura.5.10 (a) Espectros Raman de las cerámicas de K _{0.38} NL–NTS sinterizadas a 1125 °C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 500 y 700 cm ⁻¹ de las cerámicas K _{0.38} NL–NTS. Las curvas Lorentzianas (---) representan los modos de vibración Raman E _g (ν_2) y A _{1g} (ν_1). (c) Evolución de la banda A _{1g} y la tetragonalidad (c/a) en función del tiempo de sinterización.	117
Figura.5.11 (a) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r') a 100 kHz con la temperatura, de las cerámicas de K _{0.38} NL–NTS sinterizadas a 1125 °C. (b) Ampliación de la transición T _{O-T} entre la fase ortorrómbica y la tetragonal. (c) Detalle de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (T _c) de las muestras K _{0.38} NL–NTS. (d) Evolución de la T _c en función del tiempo de sinterización.....	119
Figura.5.12 (a) Detalle de la dependencia de la Constante dieléctrica (ϵ_r) con la frecuencia de la muestra sinterizada a 1125 °C durante 2h. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T-T_m)$ para las cerámicas sinterizadas a diferentes tiempos. Los símbolos denotan los datos experimentales, mientras que las líneas corresponden con el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss. (c) Evolución de la difusividad, γ , en función del tiempo de sinterización.	121

Figura.5.13 (a) Espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas de la muestra sinterizada a 1125 °C–16 h. (b) Desplazamiento Raman y (c) Anchura (FWHM) del modo de vibración A_{1g} (ν_1).	123
Figura.5.14 Densidad aparente de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ en función de la temperatura de sinterización y tiempo de 2 h.	125
Figura.5.15 Densidad aparente de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ en función del tiempo de sinterización a 1125 °C.	126
Figura.5.16 Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos de sinterización de (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h y (e) 16 h.	127
Figura.5.17. Distribución del tamaño de grano para las muestras sinterizadas a 1125 °C a (a) 1 h y (b) 16 h. Las curvas Gaussianas (---) representan los la distribución de granos finos y gruesos. (c) Evolución del tamaño medio de grano en función del tiempo de sinterización.	128
Figura.5.18 (a) Espectros de DRX de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ a distintos tiempos de sinterización. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47°. (c) Evolución de los parámetros de red y la tetragonalidad de la fase perovskita con el tiempo de sinterización. (d) Relación de intensidades de los picos de difracción (002) y (200), $I_{(002)}/I_{(200)}$, en función del tiempo de sinterización.	130
Figura.5.19 (a) Espectros Raman de las cerámicas de $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 500 y 700 cm^{-1} de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$. Las curvas Lorentzianas (---) representan los modos de vibración Raman E_g (ν_2) y A_{1g} (ν_1). (c) Evolución de la banda A_{1g} y la tetragonalidad (c/a) en función del tiempo de sinterización.	131
Figura.5.20 (a) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r') con la temperatura de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación de la transición T_{O-T} entre la fase ortorrómbica y la tetragonal. (c) Detalle de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (T_c) de las muestras $K_{0.44}NL-NTS$. (d) Evolución de la T_m en función del tiempo de sinterización.	133
Figura.5.21 (a) Detalle de la dependencia de la Constante dieléctrica (ϵ_r) con la frecuencia de la muestra $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C durante 2h. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T-T_m)$ para las cerámicas sinterizadas a diferentes tiempos. Los símbolos denotan los datos experimentales, mientras que las líneas se corresponden con el ajuste lineal de la ley de Curie–Weiss. (c) Evolución de la difusividad, γ , en función del tiempo de sinterización.	134
Figura.5.22 (a–b) Micrografías MET del $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizado a 1125 °C durante 16 h, con presencia de fase secundaria. (c–d) EDS de cada una de las partículas marcados en la micrografía.	136
Figura.5.23 Micrografías, MET de alta resolución, del $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizado a 1125 °C durante 16 h.	137

Figura.5.24 (a) Espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas de la muestra $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C 16 h. (b) Desplazamiento Raman y (c) Anchura (FWHM) del modo de vibración $A_{1g} (\nu_1)$.	138
Figura.5.25 (a) Densidad aparente de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ en función de la temperatura de sinterización para tiempos de 2 h. (b) Densidad aparente de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ en función del tiempo de sinterización a 1125 °C.	139
Figura.5.26 Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos de sinterización de (a) 1 h, (b) 2 h (c) 4 h, (d) 8 h y (e) 16 h. La micrografías (e) y (f) muestran en detalle la fase secundaria y el interior de grano de la cerámica sinterizada a 4 h y 2 h, respectivamente.	140
Figura.5.27 Análisis EDS de la muestra $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C durante 4 h, con presencia de fase secundaria.	141
Figura.5.28 La micrografía en la que muestra en detalle el interior de grano de la cerámica sinterizada a 1125 °C–2 h.	142
Figura.5.29 Distribución del tamaño de grano para las muestras $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C (a) 1 h y (b) 16 h. Las curvas Gaussianas (---) representan los la distribución de granos finos y gruesos. (c) Evolución del tamaño medio de grano en función del tiempo de sinterización.	143
Figura.5.30 (a) Espectros de DRX de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ a distintos tiempos de sinterización. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47°.	145
Figura.5.31 (a) Espectros Raman de las cerámicas de $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 500 y 700 cm^{-1} de las cerámicas $K_{0.48}N-NTS$. Las curvas Lorentzianas (---) representan los modos de vibración Raman $E_g (\nu_2)$ y $A_{1g} (\nu_1)$. (c) Evolución de la banda A_{1g} en función del tiempo de sinterización.	146
Figura.5.32 (a) Dependencia de la Constante dieléctrica (ϵ_r') con la temperatura de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación de la transición T_{O-T} entre la fase ortorrómbica y la tetragonal. (c) Ampliación de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica de las muestras $K_{0.48}NL-NTS$. (d) Evolución de la T_m en función del tiempo de sinterización.	147
Figura.5.33 (a) Detalle de la dependencia de la Constante dieléctrica (ϵ_r) con la frecuencia de la muestra $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C durante 2 h. (b) $\ln (1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln (T-T_m)$ para las cerámicas sinterizadas a diferentes tiempos. Los símbolos denotan los datos experimentales, mientras que las líneas corresponden con el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss. (c) Evolución de la difusividad, γ , en función tiempo de sinterización.	148

Figura.5.34 (a) Espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas de la muestra $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C 16 h. (b) Desplazamiento Raman y (c) Anchura (FWHM) del modo de vibración $A_{1g} (\nu_1)$.	149
Figura.5.35 Densidad aparente (a) en función de la temperatura y (b) del tiempo de sinterización en función del tiempo de sinterización para las cerámicas de composición sub-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y sobre-estequiométrica (●).	151
Figura.5.36 Evolución del tamaño de grano en función del tiempo de sinterización para las cerámicas de composición sub-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y sobre-estequiométrica (●).	151
Figura.5.37 (a) Evolución de la relación de intensidades de los picos (002) y (200), (b) de la tetragonalidad y (c) del desplazamiento Raman del modo A_{1g} en función del tiempo de sinterización para las cerámicas de composición sub-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y sobre-estequiométrica (●).	152
Figura.5.38 (a) Evolución de la T_m y (b) de la difusividad, γ , en función de la temperatura de sinterización para las cerámicas de composición sub-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y sobre-estequiométrica (●).	154
Figura.6.1 Densidad de las cerámicas $KNL-NTS$ en función del contenido de ZnO , para las muestras sinterizadas a 1125 °C durante 16 h.	160
Figura.6.2 (a) Espectros de difracción de rayos X de las cerámicas $KNL-NTS + x ZnO$ (% en peso) y (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47°. (c) Variación de los parámetros de red (símbolos negros) y de la relación de tetragonalidad (símbolos rojos), en función del contenido de ZnO .	162
Figura.6.3 Espectros Raman de las cerámicas de $KNL-NTS + x ZnO$ (% en peso) en función del contenido de ZnO .	163
Figura.6.4 (a) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 450 y 750 cm^{-1} de las cerámicas $KNL-NTS$ en función del contenido de ZnO . Las curvas Lorentzian (---) representan los modos de vibración Raman $E_g (\nu_2)$ y $A_{1g} (\nu_1)$. (b) Evolución de la banda A_{1g} en función del contenido de ZnO .	164
Figura.6.5 Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas $KNL-NTS + x ZnO$ (% en peso) sinterizadas a 1125 °C durante 16 h (a) sin dopar (b) $x = 0.1$ (c) $x = 0.3$ (d) $x = 0.5$, (e) y (f) $x = 1.0$.	166
Figura.6.6 Micrografías del $KNL-NTS$ con altos contenidos de ZnO , $x=1.0$ (a) Morfología granos de la matriz y, de los granos de mayor tamaño con presencia de fase secundaria. (b) Detalle del interior de los granos de crecimiento exagerado. Además se muestran los EDS de cada uno de los puntos marcados en las micrografías.	167

Figura.6.7 (a) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r) con la temperatura, de las cerámicas KNL–NTS con diferentes contenidos de ZnO (% en peso). (b) Evolución de la T_c en función del contenido de ZnO. (c) Temperatura de transición de fases desde la ortorrómbica a la tetragonal (T_{O-T}) de las cerámicas con diferentes contenidos de ZnO. (d) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T-T_m)$ para las cerámicas con contenidos de ZnO de 0.0 %, 0.3 % y 1.0 % en peso. Los símbolos denotan los datos experimentales, mientras que las líneas corresponden al ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss. (e) Difusividad, γ , de las cerámicas en función del contenido de ZnO.	172
Figura.6.8 (a) Constante dieléctrica en función de la frecuencia para las cerámicas con diferentes contenidos de ZnO. (b) Evolución de la constante dieléctrica a 100 kHz. (c) Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para las cerámicas con diferentes contenidos de ZnO y (d) evolución de las pérdidas dieléctricas a 100 kHz.	174
Figura.7.1 Parte real (a) y parte imaginaria (b) de la constante dieléctrica relativa en función de la temperatura, desde muy baja temperatura hasta la transición ferro-paraeléctrica.	180
Figura.7.2 Ampliación de la parte real (a) e imaginaria (b) de la constante dieléctrica relativa frente a la temperatura de las cerámicas KNL–NTS sin polarizar en la región de la transición T_{O-T} . Parte real (c) e imaginaria (d) de la constante dieléctrica relativa frente a la temperatura de las cerámicas KNL–NTS polarizadas, en la región de la transición T_{O-T}	182
Figura.7.3 (a) Ciclos de histéresis de las cerámicas KNL–NTS como función de la temperatura. (b) Polarización Remanente (Pr) y Campo coercitivo (Ec) en función de la temperatura. El inserto de la figura (a) muestra en detalle la evolución de la polarización remanente a diferentes temperaturas.	184
Figura.7.4 (a) Espectros de difracción de rayos X de las cerámicas KNL-NTS antes y después de polarizar a diferentes temperaturas. (b) Ampliación del espectro de DRX en la región 2θ donde se encuentran los picos (002) y (200). (c) Deconvolución de los picos de DRX en la región 2θ entre 44.5 y 46.5°. Las curvas Lorentzianas (---) representan los picos correspondientes a la fase tetragonal y ortorrómbica de las diferentes muestras.	186
Figura.7.5 (a) Espectros Raman de las cerámicas KN-LNTS sin polarizar y polarizadas a diferentes temperaturas (b) Ampliación del espectro de Raman en la región entre 500 y 700 cm^{-1} , zona correspondiente a los modos de vibración E_g y A_{1g}	190
Figura.7.6 Constante dieléctrica (a) y pérdidas dieléctricas (b) en función de la temperatura, medidas a 1 kHz.	192
Figura.7.7 Variación con la temperatura de la complianza (a) y de la tangente de pérdidas mecánicas (b).	193

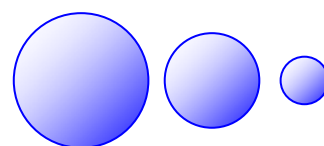
Figura.7.8 Variación con la temperatura del coeficiente piezoeléctrico d_{31} (a) y del coeficiente de acoplo electromecánico k_{31} (b)	194
Figura.7.9 Variación del coeficiente piezoeléctrico d_{31} frente a la complianza s_{11}^E , al variar la temperatura (puntos entre A y B) y al variar el nivel de excitación de la señal en la resonancia (puntos entre C y D). En el inserto se ha representado en una mejor escala los puntos correspondientes al tramo C-D.	195
Figura.7.10 Variación de la parte real, $\Delta\epsilon'$, e imaginaria, $\Delta\epsilon''$, de la permitividad en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado E_0 , a 1 kHz y temperatura ambiente. El inserto del gráfico representa la parte imaginaria, $\Delta\epsilon''$, en función de la parte real, $\Delta\epsilon'$, a medida que aumenta el campo aplicado (m es la pendiente de la recta cuyo valor esperado por el modelo Rayleigh es de 0.42).	197
Figura.7.11 Variación no lineal de la complianza, s_{11}^E (a) y del coeficiente piezoeléctrico, d_{31} (b) en función del esfuerzo medio T_1 , en resonancia.	198
Figura.8.1 (a) Ciclo de histéresis de la muestra sub-estequiométrica sinterizada a 1125 °C, 1 h y sometida a un campo eléctrico externo de 4000 V. (b) Ciclos de histéresis de la muestra sub-estequiométrica sinterizada a 1125 °C 1 h en función del campo eléctrico externo aplicado. En la figura se definen las diferentes orientaciones que sufren los dominios.	204
Figura.8.2 (a) Ciclos de histéresis de la muestra sub-estequiométrica sinterizada a 1125 °C a diferentes tiempos de sinterización y sometida a un campo eléctrico externo de 4000 V. (b) Evolución de la Polarización remanente, P_r , y (c) del campo coercitivo, E_c , con el tiempo de sinterización de las cerámicas $K_{0.38}NL-NTS$	205
Figura.8.3 (a) Ciclos de histéresis de las cerámicas de composición estequiométrica sinterizada a 1125 °C a diferentes tiempos de sinterización bajo la aplicación de un campo eléctrico externo de 4000 V. (b) Evolución de la Polarización remanente, P_r , y (c) del campo coercitivo, E_c , con el tiempo de sinterización de las cerámicas $KNL-NTS$	206
Figura.8.4 (a) Ciclos de histéresis de las cerámicas de composición sobre-estequiométrica sinterizada a 1125 °C a diferentes tiempos de sinterización bajo la aplicación de un campo eléctrico externo de 4000 V.	208
Figura.8.5 Evolución de la polarización remanente, P_r , en función de la tetragonalidad de las cerámicas de composición $(K_{0.44+x}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$	209
Figura.8.6 (a) Ciclos de histéresis de las cerámicas $KNL-NTS$ con diferentes contenidos de ZnO y (b) polarización remanente (P_r) en función de la cantidad de ZnO.	211

Figura.8.7 (a) Propiedad piezoeléctrica, d_{33} , (b) constante electromecánica planar, k_p , y (c) constante electromecánica transversal, k_t , en función del tiempo de sinterización para las cerámicas de composición sub-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y sobre-estequiométrica (●).....	213
Figura.8.8 Evolución de la constante piezoeléctrica, d_{33} , (a) y la constante electromecánica planar, k_p , (b) en función de la tetragonalidad (calculada por DRX) donde el símbolo ● representa la composición sub-estequiométrica, el ● la estequiométrica y el ● la sobre-estequiométrica.	215
Figura.8.9 (a) Recta de calibrado del desplazamiento Raman frente a la tetragonalidad calculada por DRX. (b) Evolución de la constante piezoeléctrica, d_{33} , en función de la tetragonalidad, calculada por DRX (●) y extrapolada de la Fig. 8.9 a (●).....	216
Figura.8.10 Variación de las constantes piezoeléctricas, d_{33} , d_{31} , y factor de acoplamiento electromecánico planar, k_p , con la cantidad de ZnO en las cerámicas de KNL-NTS.....	218
Figura.8.11 Variación del d_{33} en función de la relación de tetragonalidad (c/a). La relación lineal obtenida en la Fig. 8.9 (b) ha sido incluida para su comparación.....	219

Tabla. 1.1 Propiedades piezoeléctricas y dieléctricas de piezoeléctricos libres de plomo con estructura tipo perovskita. ^(TEX) Cerámicas texturadas, ^(HP) Prensado en caliente, NBT: (Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃ , KBT: (K _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃ , LBT: (Li _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃ , BT: BaTiO ₃ , KNN: (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃	14
Tabla. 1.2 Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas de KNN. [HP: prensado en caliente, SPS: spark plasma sintering, KCT: K _{5,4} CuTa ₁₀ O ₂₉	20
Tabla. 3.1 Precursores empleados en la preparación de los polvos cerámicos de composición K _{0.44+x} NL-NTS.	41
Tabla. 3.2 Características generales del ZnO utilizado en el dopado de los polvos cerámicos de composición KNL-NTS.....	48
Tabla. 4.1 Asignación de los picos endotérmicos de ATD-TG de la mezcla de polvos de KNL-NTS....	78
Tabla. 4.2 Asignación de las bandas características del espectro de IR de los polvos de KNL-NTS en la región entre 1800 cm ⁻¹ y 400 cm ⁻¹ . La intensidad se ha clasificado como fuerte (f), media (m) y baja (b).	80
Tabla. 4.3 Resumen de los modos de vibración del espectro Raman pertenecientes al octaedro BO ₆ de la perovskita.	87
Tabla. 4.4 Posición y la anchura de banda del modo A _{1g} (ν ₁) obtenido mediante deconvolución del espectro experimental de los polvos de KNL-NTS tratados a diferentes temperaturas	89
Tabla. 5.1 Composición de los puntos mostrados en la figura 5.5 derivada del análisis EDS.....	110
Tabla. 5.2 Composición de región mostrada en la figura 5.7 (b) derivada del análisis EDS.....	112
Tabla. 5.3 Composición de región mostrada en la figura 5.7 (b) derivada del análisis EDS.....	136
Tabla. 5.4 Composición de la fase secundaria derivada del análisis EDS de la figura 5.27.....	141
Tabla. 6.1 Composición de los puntos mostrados en la figura 6.6 (a) derivada del análisis EDS.	169
Tabla. 7.1 Porcentaje de dominios reorientados de 90 °, N, valores de los coeficientes piezoeléctricos, d ₃₃ , y de la constante electromecánica planar, k _p , para las cerámicas KNL-NTS polarizadas a diferentes temperaturas.	187

Capítulo 1

Introducción



1. Ferroelectricidad y piezoelectricidad en cerámicas tipo perovskita.

Como señaló Jaffe [1], tres son los avances fundamentales en el desarrollo de aplicaciones de materiales cerámicos ferroeléctricos y piezoeléctricos (1) el descubrimiento de la alta constante dieléctrica en BaTiO_3 , (2) el descubrimiento del origen de esa alta constante dieléctrica, debida a la naturaleza ferroeléctrica del material (momento dipolar interno permanente), dando lugar al nacimiento de una nueva clase de ferroeléctricos y (3) el descubrimiento del proceso de polarización eléctrica que alinea los dipolos internos de los cristales (dominios) dentro de la cerámica y provoca un comportamiento muy similar a un “monocristal” desde el punto de vista eléctrico [2, 3, 4].

1.1. Principios de la ferroelectricidad.

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que con una estructura cristalina no centrosimétrica, presentan una polarización efectiva espontánea, cuyo sentido se puede invertir con un campo eléctrico. En la estructura cristalina, de un material ferroeléctrico los centros de carga positiva y negativa no son coincidentes, por la disposición de los iones en la misma [5]. El fenómeno de la ferroelectricidad esta relacionada con la estructura interna de los materiales, así de este modo la simetría interna de un cristal se refleja en la simetría de sus propiedades externas (Principio de Neumann) [6]. Desde el punto de vista cristalográfico, los cristales pueden ser divididos en 32 grupos puntuales de simetría, figura 1.1. En 20 de estas 32 clases de cristalográficas el dipolo eléctrico puede ser inducido, aplicando una tensión mecánica. A estos materiales, que no son centrosimétricos, se les llama piezoeléctricos [7]. Entre estos últimos, la mitad de los grupos puntuales (10 grupos) tienen un solo eje polar, que les proporciona un valor

finito y permanente de polarización en ausencia de campo eléctrico o tensión mecánica, es lo que se conoce como polarización espontánea. A estos materiales se les llama polares. La ferroelectricidad es un fenómeno cooperativo caracterizado porque hacen que los momentos dipolares de cada celdilla unidad se suman para dar la polarización permanente.

Al introducir variaciones en temperatura, las fuerzas iónicas y electrónicas se ven modificadas y, con ellas, el momento dipolar inducido. Cuando el cambio en temperaturas se realiza suficientemente rápido como para que las cargas no lleguen a compensarse, se produce una corriente eléctrica que se llama corriente piroeléctrica.

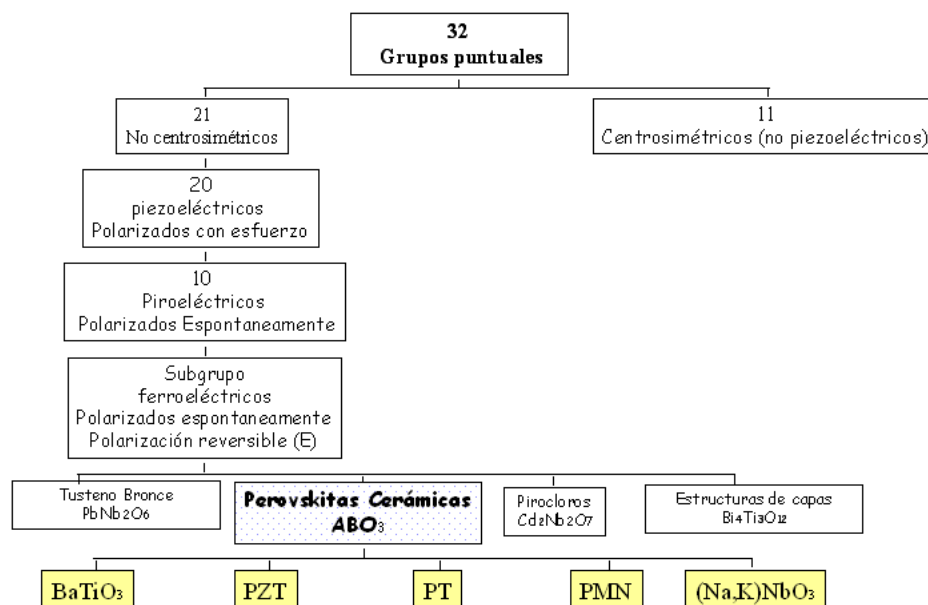


Figura.1.1 Interrelación entre los grupos puntuales de simetría y los fenómenos de piezoelectricidad y ferroelectricidad.

Una de las características importantes de los materiales ferroeléctricos es la existencia de dominios ferroeléctricos, regiones del cristal en cada una de las cuales los momentos dipolares tienen un mismo sentido, pero en los dominios vecinos tienen un sentido diferente.

Las cerámicas, objeto de estudio en este trabajo, son materiales policristalinos obtenidos tras un tratamiento térmico de sinterización de polvo. Están formados por monocristales orientados al azar y separados por bordes de grano. Cada grano puede llegar a ser un monodominio, pero normalmente presentan en su interior una estructura de dominios [8]. Mediante la aplicación de un campo eléctrico se induce una polarización a través del movimiento de las paredes de dominio [9]. En la [Figura 1.2](#) se muestra la situación antes y después de polarizar la cerámica.

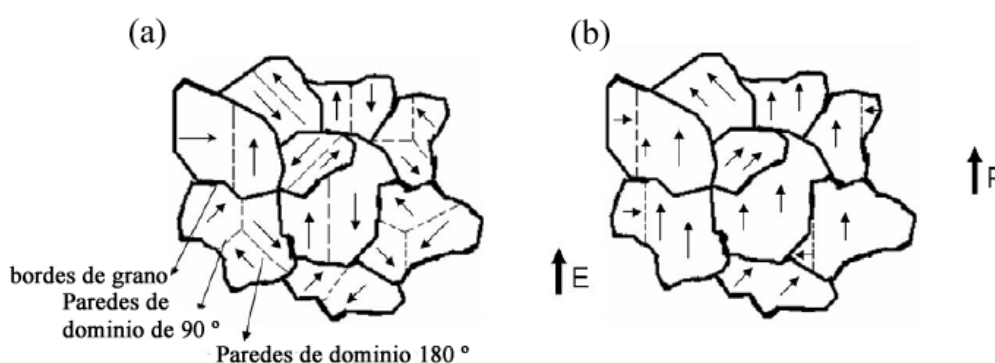


Figura.1.2 Estructura de dominios en una cerámica ferroeléctrica (a) antes y (b) después de polarizarla.

Las propiedades de conmutación de la polarización vienen descritas por el ciclo de histéresis ferroeléctrico, en el que se muestra la dependencia de la polarización respecto a un campo eléctrico externo aplicado, [Figura 1.3](#), [10]. El valor máximo posible alcanzado en presencia del campo externo es el de la polarización de saturación (P_s). El material ferroeléctrico mantiene una fracción de la polarización denominada polarización remanente, P_r , al eliminar el campo eléctrico, y aplicando un campo eléctrico en sentido opuesto al inicial se invierte el sentido del vector de polarización, lo que se denomina conmutación. El campo necesario para conmutar la polarización es el llamado campo coercitivo (E_c).

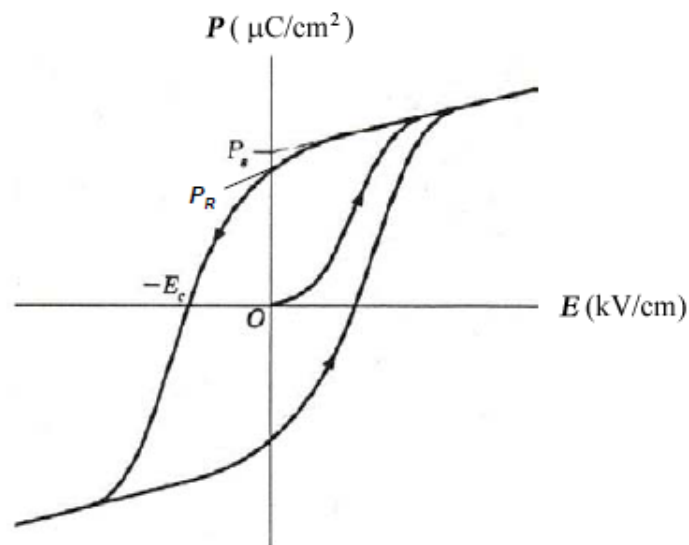


Figura.1.3 Ciclo de histéresis ferroeléctrico.

Existe una temperatura por encima de la cual el material pierde sus características ferroeléctricas, es decir, ya no presenta polarización espontánea, es lo que se denomina temperatura de Curie, T_c . En dicha temperatura el material sufre una transición de fase estructural. Por encima de la temperatura de Curie el vector de polarización es nulo, y la fase ferroeléctrica se transforma en paraeléctrica.

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

$$\epsilon/\epsilon_0 = C / (T - T_c)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2)$), C la constante de Curie, y T_c la temperatura de Curie expresada en $^{\circ}\text{C}$. La polarización y, por lo tanto, la constante dieléctrica, presentan una variación característica de la transición de fase, [Fig. 1.4](#).

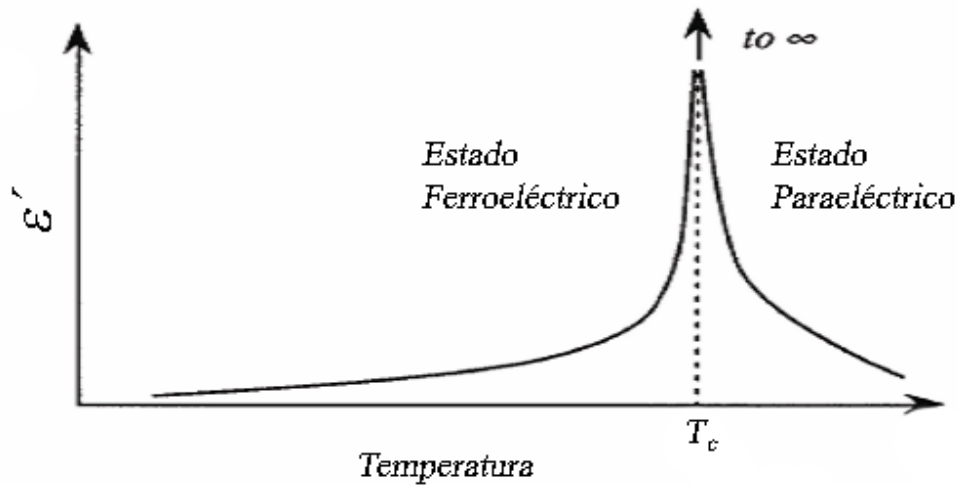


Figura.1.4 Dependencia típica de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura de un material ferroeléctrico a través de la transición de fase ferro–paraeléctrica.

En la [Figura 1.4](#) se muestra un máximo en la constante dieléctrica que corresponde con la transformación de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica. En el valor de la constante dieléctrica del material ferroeléctrico cerámico influyen otros factores, como, la porosidad de la muestra, posibles fases secundarias, heterogeneidades, defectos, la estructura de dominios la tensión interna de los cristales, el tamaño de grano, la conductividad del material, etc.[\[10 11\]](#).

1.2. Materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita.

La mayoría de las aplicaciones cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas (PbTiO_3 , BaTiO_3 , PZT, KNbO_3 ,...) están basados en materiales con estructura perovskita. El prototipo de compuestos con estructura de perovskita, CaTiO_3 , es un mineral. Descubierto por el geólogo alemán Gustav Rose en 1839, en los montes Urales (Rusia), aunque el nombre mineralógico se debe al Conde Lev Aleksevich von Perovski [\[12\]](#), mineralogista ruso. “Perovskita” también es

el nombre de un grupo de compuestos más general que adopta la misma estructura cristalina, cuya fórmula general es ABX_3 ($X = O, F$), [Figura 1.5](#).

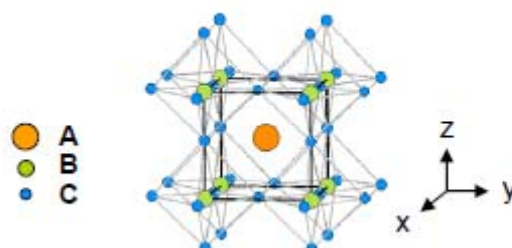


Figura.1.5 Celda unidad de la perovskita ABX_3 .

La estructura cristalina de la perovskita ideal, ABX_3 [13], es cúbica ($Pm3m$). El esqueleto lo forman octaedros BX_6 , unidos entre sí por los vértices; la unión de ocho de ellos forma en su interior huecos cubo-octaédricos que ocupa el catión A, de mayor tamaño que el B, [Figura 1.5](#). Sin embargo, no todas las perovskitas se ajustan al modelo ideal, muchas de ellas sufren distorsiones, haciendo su estudio interesante por las diferentes propiedades derivadas [14]. Muy frecuentemente, en las perovskitas se producen desplazamientos atómicos que pueden ser de distinta clase [15], entre otros, [Figura 1.6](#): **(a)** por alargamiento de los octaedros de oxígeno, que se sitúan alrededor del catión B, pudiendo llegar a ser una bipirámide de base cuadrada; **(b)** por el movimiento del catión B que, situado en el centro del octaedro, puede desplazarse de dicha posición; **(c)** por giros de los octaedros BX_6 , modificando así la cavidad ocupada por el catión A.

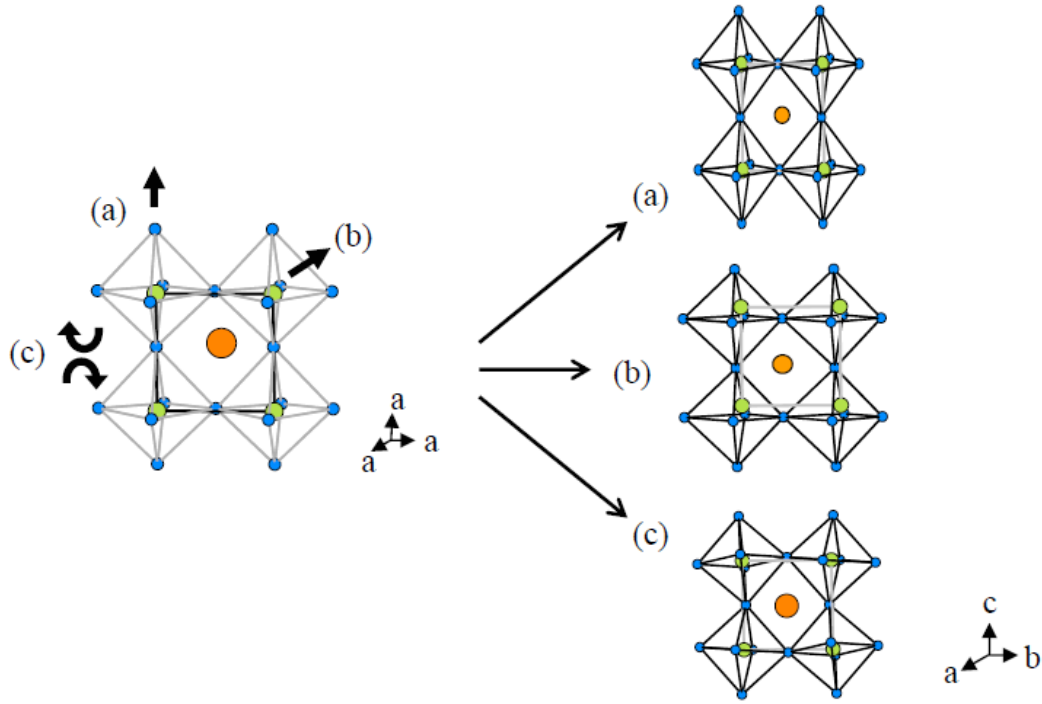


Figura.1.6 Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: **(a)** alargamiento de los octaedros; **(b)** movimiento del catión B y **(c)** giro de los octaedros.

Aunque existen multitud de combinaciones de cationes y aniones capaces de ocupar las posiciones A, B y X, hay condiciones limitantes relacionadas con la relación entre el radio de los iones que componen la estructura, descrito por la ecuación:

$$t = \frac{R_a + R_b}{\sqrt{2}(R_b + R_x)}$$

donde **t** es el factor de tolerancia de Goldschmidt [16] y R_a , R_b y R_x son los radios iónicos de los cationes A y B y del anión X, respectivamente. El valor de **t** aceptable para la obtención de perovskitas tridimensionales estables se encuentra entre 0.75 y 1. Además, el valor del factor de tolerancia da información acerca del posible giro de los octaedros y otras deformaciones, lo cual ayuda a determinar su sistema cristalino [17]:

$t = 1$ perovskita cúbica.

$t < 1$ perovskita tetragonal.

$t \ll 1$ perovskita ortorrómbica.

$t \lll 1$ perovskita monoclinica.

Los posibles desplazamientos, unidos a la creación de vacantes o a la incorporación de diferentes cationes A, B, o ambos, hacen que sean compuestos con estructuras y propiedades físico-químicas interesantes y diferentes [17]. Existen perovskitas aislantes (SrTiO_3), **ferroeléctricas** (BaTiO_3), ferromagnéticas (BiFeO_3), metálicas ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$), antiferromagnéticas (CaMnO_3), superconductoras ($\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$), etc.

1.3 Piezoelectricidad en cerámicas ferroeléctricas.

Teniendo en cuenta que todo ferroeléctrico es un piezoelectrico, Fig. 1.1, el concepto de ferroelectricidad está estrechamente relacionado con el de piezoelectricidad. Una material es piezoelectrico si posee un eje polar y desarrolla una respuesta eléctrica proporcional al estímulo mecánico aplicado [4, 18, 19]. Como se mencionó anteriormente, el proceso de polarización es el elemento crítico para poder utilizar el efecto piezoelectrico en una cerámica ferroeléctrica. Sin polarización, la cerámica está inactiva, aunque cada uno de los cristalitos es un piezoelectrico propio. Con el proceso de polarización, sin embargo, la cerámica se convierte en un material útil, siempre que no se calienta por encima de su temperatura de Curie (T_C), donde pierde su polarización [20]. Dos son los efectos en cristales piezoelectricos; **El efecto directo** (donde el material se comporta como sensor) se identifica con el fenómeno por el cual la carga eléctrica (polarización) se genera a partir de una tensión mecánica, mientras que el **efecto**

indirecto (donde el material se comporta como actuador) está asociada con el movimiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico. Las ecuaciones básicas que describen estos dos efectos en cuanto a las propiedades eléctricas y elásticas son [5]:

$$D = dE + \varepsilon^T E \quad (\text{Efecto directo})$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{Efecto directo})$$

donde D es el desplazamiento dieléctrico, T es el esfuerzo, E es la intensidad del campo eléctrico, S es la deformación, d es el coeficiente piezoeléctrico, s es la complianza del material (inverso del módulo de elasticidad), y ε la constante dieléctrica. Los superíndices indican una cantidad que se mantiene constante: en el caso de ε^T , la tensión se mantiene constante, lo que significa que el elemento piezoeléctrico está mecánicamente sin restricciones, y, en el caso de la S^E , la intensidad de campo eléctrico se mantiene constante, lo que significa que los electrodos en el elemento son cortocircuito juntos.

2. Materiales Piezoeléctricos libres de plomo.

Los materiales ferroeléctricos basados en el óxido de plomo, representados en su máximo exponente por el zirconato titanato de plomo ó comúnmente conocido como PZT son las cerámicas más utilizados como actuadores piezoeléctricos, sensores y transductores, debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas [5, 21]. Una característica de estos materiales es la aparición de un límite de frontera morfotrópica de fase (MPB), Fig. 1.7 (a–b).

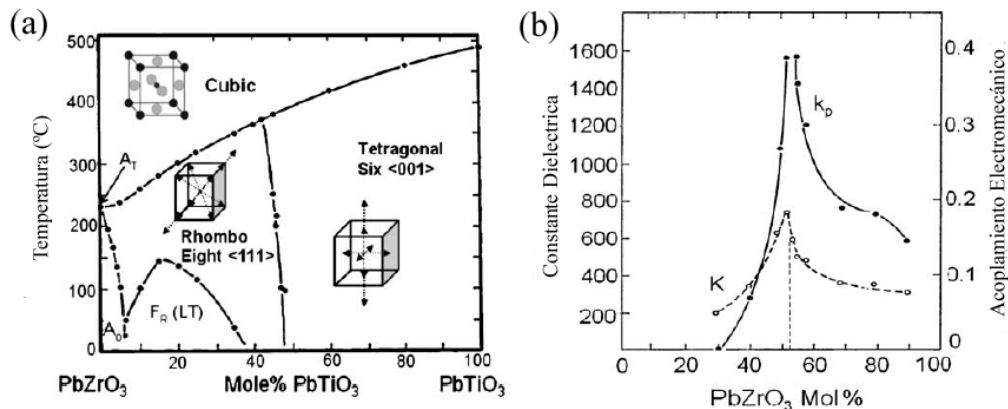


Figura.1.7 (a) Frontera morfotrópica de fases (MPB) y la mejora de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en el sistema $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ **(b)** Después de MPB [5] se define como un brusco cambio estructural dentro de una solución sólida con la composición. Nota: La MPB es casi independiente de la temperatura

Las composiciones cerca de esta frontera muestran excelentes propiedades electromecánicas como consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia entre dos estados de energía equivalentes, es decir la coexistencia entre una fase tetragonal y romboédrica, que permiten una mayor y mejor reorientación de los dominios durante el proceso de polarización de las cerámicas. Pero el óxido de plomo es un metal pesado que causa toxicidad, y por lo tanto existe una enorme preocupación en base al reciclaje y la eliminación de los aparatos que contienen PZT, especialmente los utilizados en productos de consumo masivo tales como automóviles y generadores de sonido. El hecho de que el óxido de plomo se volatiliza en el proceso de elaboración de las piezocerámicas, que es un elemento pesado que se fija en el medio ambiente durante prolongados periodos de tiempo y que se acumula en los organismos, causando daños cerebrales y en el sistema nervioso ha conducido a que las legislaciones de los países se endurezcan. Sin embargo, las altas ventajas resultantes de las propiedades piezoeléctricas de los materiales cerámicos basados en PZT son evidentes. En el campo de la medicina son ampliamente utilizados como ecógrafo ya que permiten la obtención

de buenas imágenes médicas esenciales para diagnósticos precisos. Por otro lado, existe una gran tendencia en el desarrollo de materiales piezoeléctricos biocompatibles, para su uso como sensores y actuadores implantados directamente en los tejidos vivos, incluyendo el cuerpo humano. La alta densidad de los materiales basados en plomo también es una desventaja para los transductores tanto en agua como en la adquisición de imágenes médicas, debido a su alta impedancia acústica.

Además, existe un gran interés en la búsqueda de materiales para aplicaciones a altas temperaturas ya que ninguno de los materiales basados en el PZT cumple estos requisitos. De los que cabe destacar principalmente los materiales basados en titanato de bismuto, BIT [22].

En la búsqueda de nuevos sistemas complejos con propiedades potencialmente elevadas, la presencia de MPBs es deseable y hay que tener en cuenta que la estabilidad de las propiedades frente al tiempo, la temperatura o la presión ya que son magnitudes relacionadas con la temperatura de transición de fase del material. Por ejemplo los materiales basados en el BaTiO_3 , a pesar de su buenas propiedades electromecánicas muestran una temperatura de Curie demasiado baja para la mayoría de las aplicaciones.

La búsqueda como alternativa a los actuales sistemas basados en el óxido de plomo se ha centrado en materiales tipo bronce de wolframio, materiales de bismuto con estructura laminar “Aurivillius”, BIT [25, 23], y materiales con estructura tipo perovskita. Desde el punto de vista de la gran anisotropía cristalina y los problemas en la obtención mediante sinterización de los sistemas con estructura laminar, las cerámicas piezoeléctricas con estructura tipo perovskita son las que reciben más la atención por parte de la comunidad científica. Entre ellas destacan los niobatos alcalinos $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) y titanatos de sodio–bismuto $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT), ya que han mostrado propiedades comparables a los PZT [5-40]. Los valores de algunas de sus propiedades eléctricas y piezoeléctricas se recopilan en la [Tabla 1.1](#),

en esta misma tabla se han incluido las propiedades de uno de los materiales más estudiados en el campo de los ferro-piezoeléctricos BaTiO_3 [4, 24, 25], así como algunos de la familia de los bronce de wolframio [26].

Tabla. 1.1 Propiedades piezoeléctricas y dieléctricas de piezoeléctricos libres de plomo con estructura tipo perovskita. ^(TEX) Cerámicas texturadas, ^(HP) Prensado en caliente, **NBT**: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, **KBT**: $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, **LBT**: $(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, **BT**: BaTiO_3 , **KNN**: $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$.

Material	ϵ_r/ϵ_0	$\tan \delta$	d_{33} (pC/N)	k_p	T_c (°C)	Ref
BaTiO₃	1700	0.01	190	0.36	115	[4,27]
BaTiO₃-CaTiO₃-Co	1420	0.005	150	0.31	105	[27,28]
(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ^(HP)	500	0.02	127	0.46	420	[27,28]
(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃	290	0.04	80	0.35	420	[29]
KNN-Li (7%)	950	0.084	230	0.45	460	[30]
KNN-Li 3 %; Ta 20 % (LF3)	920-1256	0.024-0.02	190-230	0.46-0.50	310-2323	[3,31]
KNN-LF4 ^(TEX)	1570	---	410	0.61	253	[3]
KNN-SrTiO₃ (5%)	950	---	200	0.37	277	[32,33]
KNN-LiTaO₃ (5%)	570	0.04	200	0.36	430	[34]
KNN-LiNbO₃ (6%)	500	0.04	235	0.42	460	[35]
KNN-LiSbO₃ (5%)	1288	0.019	280	0.50	392	[36]
NBT-KBT-LBT	1550	0.034	2196	0.40	350	[37]
NBT-KBT-BT	770	0.034	183	0.37	290	[38]
NBT-BT	665	0.028	64 (d_{31})	0.28 (k_t)	---	[39]
NN-BT 10%	1000	0.015	147	---	235	[40]
NBT-KBT 50%	825	0.03	150	0.22	320	[41]
Sr₂NaNb₅O₁₅	1100	---	120	---	280	[29]

La comparación de las principales constantes piezoeléctricas, d_{ij} , coeficientes de acoplamiento mecánico k_p así como la constante dieléctrica a temperatura ambiente de los principales piezoeléctricos libres de plomo (Tabla 1.1) con el PZT se representan en las figuras 1.8 (a-c).

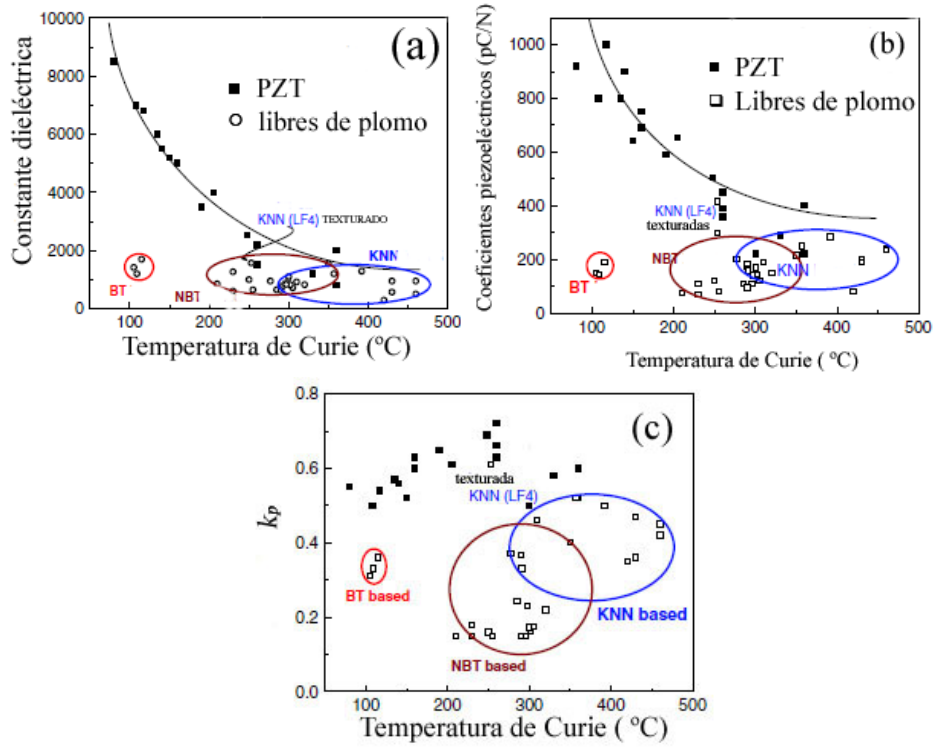


Figura.1.8 (a) Valores de la constante dieléctrica (b) de d_{33} y (c) de k_p , a temperatura ambiente, en función de la temperatura de Curie, T_c .

El KNbO_3 exhibe la misma secuencia de transiciones de fase [42] que el BaTiO_3 , transformándose desde una simetría cúbica, paraeléctrica, a una simetría tetragonal a $\sim 435^{\circ}\text{C}$, a partir de la fase tetragonal pasa a la fase ortorrómbica a $\sim 225^{\circ}\text{C}$ y de la ortorrómbica a la fase en romboédrica -10°C , Fig.1.9. Las fases con simetría tetragonal, ortorrómbica y romboédrica son fases ferroeléctricas. Las cerámicas basadas en el niobato de potasio exhiben unas débiles propiedades piezoeléctricas [5]. Hasta hace poco, el interés en las propiedades piezoeléctricas de KNbO_3 se limitaba a su acoplamiento de ondas acústicas superficiales [43] ya que la mayoría de coeficientes piezoeléctricos son relativamente bajos. Sin embargo, en 1999 Nakamura y col. [44, 45] demostraron que el KNbO_3 exhibe coeficientes piezoeléctricos longitudinales casi 3 veces superiores a lo largo de las direcciones cristalográfica del eje no polar que a lo largo del

eje polar. Similar efecto se ha observado en el coeficiente electromecánica transversal, k_t , que alcanza un valor del 70% siendo uno de los más altos hasta ahora descritos en cualquier material para este tipo de coeficientes [46]. Este efecto combinado con una baja constante dieléctrica y su baja densidad, hace que sus propiedades sean de gran interés para su uso como elemento en transductores de alta frecuencia en el modo transversal. Otro de los atractivos que presentan los materiales basados en KNbO_3 es la alta calidad y el gran tamaño de sus monocristales que posee excelentes propiedades ópticas. Por otra parte, la síntesis y obtención de materiales cerámicos de KNbO_3 son todavía difíciles de obtener por métodos convencionales [47].

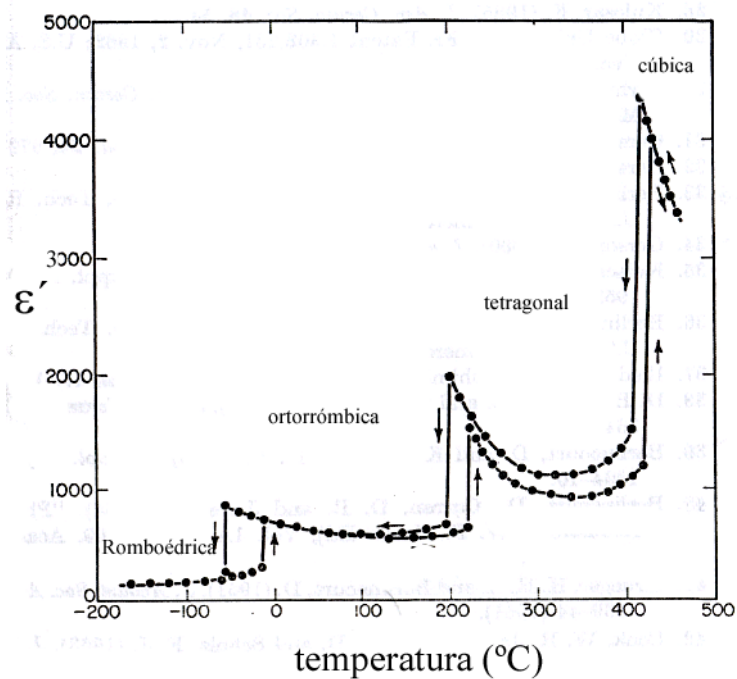


Figura.1.9 Constante dieléctrica frente a la temperatura para un mono cristal de KNbO_3 [5].

La solución sólida del sistema KNbO_3 y NaNbO_3 conduce a un sistema con frontera morfotrópica de fase, MPB, mostrando el fenómeno de ferroelectricidad en composiciones hasta el 90% de NaNbO_3 , Fig. 1.10.

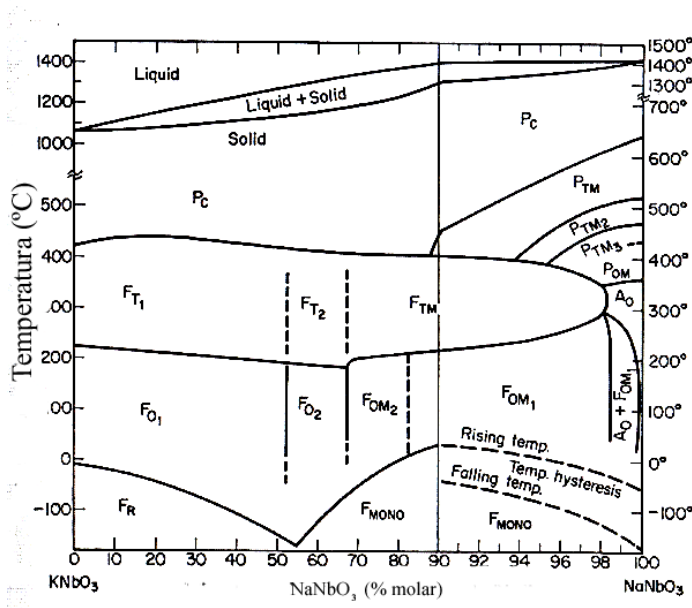


Figura.1.10 Diagrama de fases para el sistema $\text{KNbO}_3\text{--NaNbO}_3$, \mathbf{P}_C , fase cúbica paraeléctrica, \mathbf{P}_TM1 , fase tetragonal paraeléctrica, $\mathbf{P}_\text{TM2-3}$, fase pseudo-tetragonal paraeléctrica, \mathbf{P}_OM , fase ortorrómbica paraeléctrica, \mathbf{A}_O , fase ortorrómbica antiferroeléctrica, \mathbf{F}_MONO , fase monoclinica ferroeléctrica, $\mathbf{F}_\text{O (M1-2)}$, fase ortorrómbica ferroeléctrica, $\mathbf{F}_\text{T 1-2 (M)}$ fase tetragonal ferroeléctrica y \mathbf{F}_R fase romboédrica ferroeléctrica. [5]

La mayoría de los diagramas de fases de la solución sólida entre ambos sistemas presenta la misma secuencia de fases que para el KNbO_3 puro, a excepción de la fase de transición ortorrómbica–romboédrica, en la que la temperatura de transición de fase varía durante todo el rango de composición. La temperatura de curie para este sistema se encuentra en $\sim 420^\circ\text{C}$. Existe una frontera morfotrópica de fases (MPB) de gran interés cercana composicionalmente al 50/50 la cual separa dos fases de simetría ortorrómbica, [Fig. 1.10](#). Esta composición muestra una elevada respuesta piezoeléctrica en su modo longitudinal, un coeficiente de acoplamiento transversal con valores próximos a los del titanato zirconato de plomo modificado y PZT duro. *R. E. Jaeger y col.* [\[30\]](#) describieron valores de d_{33} tan elevados como 160 pC/N para el sistema $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, KNN, y una constante dieléctrica

relativamente baja (alrededor de 400 a temperatura ambiente). Por tanto, este sistema es considerado como una alternativa viable a los materiales para determinadas aplicaciones. Asimismo, este tipo de materiales en su máxima densificación como cerámica parece ser compatible con los tejidos humanos y animales.



Figura.1.11 Detalle del fenómeno de descomposición de una cerámica sinterizada de composición KNbO_3 por la generación de fases secundarias higroscópicas en contacto con la humedad [50]

Las cerámicas basadas en el sistema niobato de sodio–potasio presentan dificultades en la etapa de densificación por métodos convencionales, siendo varias las razones de su limitada densificación [5, 48, 49]. Una de estas razones es la baja estabilidad del niobato de potasio limitada a 1040 °C y para la solución sólida que forma el niobato de sodio–potasio es de 1140 °C. Por lo tanto la utilización de temperaturas elevadas de sinterización en este tipo de sistemas no es posible. Además, ligeros cambios en la estequiometría dan como resultado la generación de fases secundarias [50]. El exceso de potasio puede ayudar a la densificación proporcionando la aparición de fase líquida, pero como consecuencia se forman adicionalmente fases

secundarias altamente higroscópicas, que conducen a la rápida desintegración de la muestra final, una vez expuestos a la humedad [50]. En la [figura 1.11](#) se muestra el efecto de las fases higroscópicas sobre una cerámica sinterizada basada en el sistema KNbO_3 al someterla a un medio acuoso. Se puede apreciar como al contacto con la humedad la cerámica se desintegra.

Las temperaturas de sinterización para el KNbO_3 se encuentra entre los 950 y 1030 °C y entre los 1090 °C y los 1120 °C para el $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. Las mejores densidades recogidas en la literatura para el KNbO_3 sin dopar se encuentran en el rango del 90–95 % de la densidad teórica (tomando como densidad teórica el valor de 4,62 g/cm³) y los mismo valores se han descrito para el $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (cuya densidad teórica es de 4,51 g/cm³). Hasta este momento, sólo mediante técnicas avanzadas de procesamiento tales como el prensado en caliente o la sinterización SPS, “spark plasma sintering” [51] han sido capaces de obtener con éxito materiales cerámicos con una densificación óptima [50, 31]. El coeficiente piezoeléctrico $d_{33} \sim 160$ pC/N fue obtenido tras un procesamiento de prensado en caliente de la cerámica [31] mientras que las cerámicas sinterizadas por medios convencionales muestran valores de d_{33} cercanos a 80 pC/N. La [tabla 1.2](#) recoge la variación de las propiedades en función del procedimiento de sinterización utilizado para el KNN, asimismo se han añadido algunos resultados obtenidos mediante la adición de ayudantes a la sinterización. Por lo tanto la etapa de sinterización se antoja de enorme interés para el entendimiento y el control de este tipo de sistemas. Para solventar los problemas de densificación como se acaba de describir se han utilizado procesamientos avanzados que promueven la sinterización y como consecuencia se produce un aumento en las propiedades del material. Sin embargo, estos procesos no son adecuados para la producción masiva de piezoeléctricos con diferentes formatos.

Tabla. 1.2 Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas de KNN. [HP: prensado en caliente, SPS: spark plasma sintering, KCT: $K_{5,4}CuTa_{10}O_{29}$.

Propiedades	Proceso de Sinterización			Ayudantes a la sinterización		
	En aire	HP	SPS	CuO	KCT	ZnO
	[33]	[31-32]	[31]	[52]	[53, 62]	[54,55]
ϵ_r	290	490	700	231	250	500-650
d_{33} (pC/N)	80	127	150-160	86	90	117-123
k_p	0.36	0.45	0.40	0.38	0.41	0.40-0.44

La sinterabilidad de estos materiales puede también ser mejorada mediante el uso de diferentes óxidos que promueven la densificación de las cerámicas. Algunos de los ayudantes a la sinterización más utilizados son el CuO [56, 57], SnO₂ [58], MnO [58] o ZnO [58,59]. La principal función de este tipo de óxido es la generación de fase líquida, por ejemplo el CuO tiene un bajo punto de fusión que genera fase líquida durante el proceso de sinterización provocando la mejora en la densificación [59, 60]. Asimismo pequeñas adiciones de ZnO producen mejoras en la sinterización por la generación de fase líquida pero adiciones por encima del 1 % molar generan descenso en la densificación provocando la aparición de fases secundarias y el consiguiente empeoramiento de las propiedades [59, 60]. En cambio adiciones el MnO controlan el crecimiento de grano suprimiendo el fenómeno de crecimiento exagerado de grano [61,60]. Por último otra estrategia que promueve el proceso de densificación de este tipo de cerámicas son los excesos de cationes en posiciones B (Nb⁵⁺) de la perovskita [53, 59], que generan la formación de vacantes catiónicas en posiciones A de la perovskita suprimiendo la formación de fases secundarias higroscópicas y promoviendo la reacción en estado sólido [59].

Otra de las tendencias actuales para la mejora de la sinterabilidad y de la homogeneidad composicional de este tipo de sistemas es la síntesis de nanopartículas. La obtención de partículas con tamaños nanométricos proporciona una elevada reactividad que se traduce en la reducción de la temperatura de sinterización. Estos tratamientos a bajas temperaturas deberían asimismo favorecer la reducción de la volatilización de los elementos alcalinos.

Algunos de los métodos de síntesis que han sido utilizados en la preparación de nanopartículas en sistemas basados en el KNN son la co-precipitación, sol-gel [61] ó la micro-emulsión [62]. Pero el principal inconveniente de este tipo de métodos, conocidos como química suave “*soft chemistry*”, radica en su difícil implantación y transferencia industrial, debido fundamentalmente a su elevado coste de producción. Estos resultados han supuesto un reto para la obtención de piezoeléctricos libres de plomo con buenas propiedades a través de diferentes rutas de procesamiento, especialmente aquellas capaces de ser implantadas tecnológicamente y económicamente rentables. Dentro de estos métodos de síntesis, la reacción en estado sólido se utiliza ampliamente en la actualidad para la preparación de piezocerámicos debido a su fácil implantación industrial y el bajo coste de producción.

Ciertos aspectos presentan además controversia en las propiedades de estos materiales como las altas pérdidas dieléctricas. Kari y col [63] han descrito elevadas pérdidas dieléctricas en monocristales de KNbO_3 mientras que Wiesendanger [64] observó pérdidas casi un orden de magnitud inferiores pérdidas en monocristales. M. Demartin Maeder y col [22], sugirieron la posible reducción de las pérdidas dieléctricas en cerámicas, a temperatura ambiente, a casi un nivel aceptable con un tratamiento de recocido a alta temperatura, que produce la reducción de las pérdidas. Las pérdidas dieléctricas y mecánicas a temperatura ambiente de los sistemas basados en el KNN y sus modificaciones, son similares a los correspondientes a composiciones

de PZT blandos, aunque son demasiado altas para ser aplicadas en dispositivos de alta potencia. El dopado se utiliza habitualmente como un método eficiente para la reducción de las pérdidas dieléctricas y mecánicas en las cerámicas piezoeléctricas. El ZnO ha sido utilizado con éxito para reducir las pérdidas dieléctricas y mecánicas en diferentes materiales [65,66] y, en particular, en el sistema KNN se ha aplicado como tentativa para reducir las pérdidas dieléctricas del material [58], ayudando a incrementar la densidad de la cerámica y evitando la formación de fases secundarias delicuescentes.

La familia de materiales basados en el KNN, presenta las mejoras propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en composiciones cercanas a la frontera morfotrópica de fases, MPB, que separa la fase tetragonal y ortorrómbica [3, 34-39], figura 1.12. Aunque técnicamente este comportamiento se asocie a una MPB, la mejora en las propiedades es el resultado de un cambio composicional en la fase de transición polimorfica, T_{O-T} , que provoca que dicha transición se desplace a temperatura ambiente, siendo por tanto un fenómeno de polimorfismo de fases, figura 1.12.

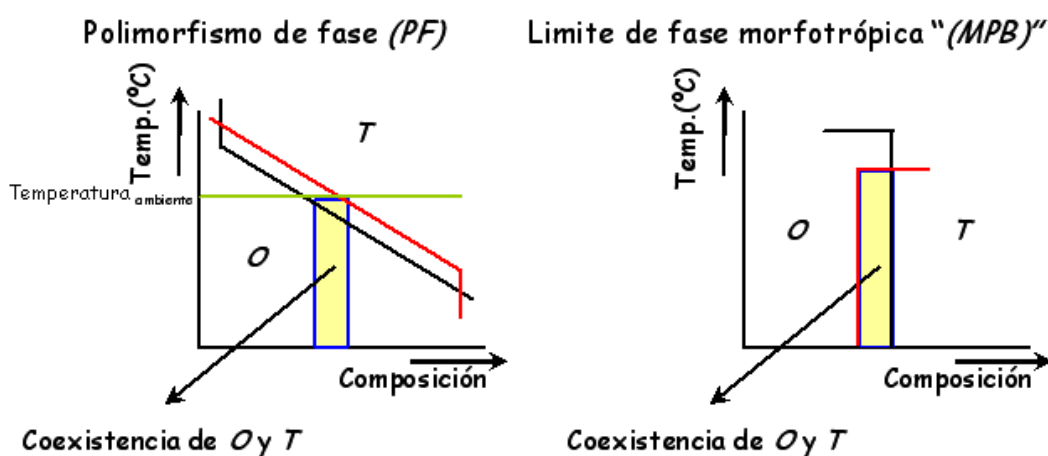


Figura.1.12 Diferencia entre un comportamiento polimórfico de fase (PF) y límite de fase morfotrópica (MPB) [72].

En este tipo de sistemas, hay dos posibles orígenes para la coexistencia de fases debidas a un polimorfismo. Una posibilidad es la **difusión de las fases**, entre la fase tetragonal a la ortorrómbica. Y el otro factor debe ser atribuido a las **inhomogeneidades composicionales** las cuales son inevitables cuando se habla de cerámicas. Por este motivo existe controversia en la comunidad científica sobre la verdadera naturaleza de este tipo de transiciones, mientras que algunos autores la asocian a una MPB [67] otros asocian este tipo de comportamiento a un polimorfismo de fases [68,69]. De este modo en ambos casos la mayor polarizabilidad asociada a la coexistencia de fases da como resultado a la aparición de buenas propiedades dieléctricas y piezoeléctricas.

Por otro lado, es bien sabido que los materiales cerámicos ferroeléctricos muestran piezoelectricidad cuando los dominios ferroeléctricos, inicialmente distribuidos al azar, se alinean a través del proceso de polarización [70]. La inversión de dominios de 180° y la reorientación de los dominios de 90° se produce en las perovskitas con simetría tetragonal durante el proceso de polarización. La rotación de dominios de 90° puede ser detectada por el cambio en las intensidades de los picos de difracción de rayos X, (002) y (200), mientras que la inversión de los dominios de 180° es independiente de la intensidad de los picos de DRX [71]. La reorientación de los dominios de 90° depende de factores tales como (i) la intensidad del campo aplicado, (ii) tiempo de polarización y (iii) la temperatura de polarización, por lo tanto es esencial un estricto control de estos parámetros para el desarrollo de buenas propiedades piezoeléctricas. La investigación de la distribución de dominios ayudará a comprender la relación entre estructura y propiedades macroscópicas. Estos factores han sido investigados por muchos autores [72,73]; sin embargo, existen pocos trabajos publicados en relación con los materiales basados en KNN modificado [74].

El proceso de polarización comúnmente aplicado a estos sistemas, KNN, es el mismo que el empleado en los sistemas piezocerámicos basados en el titanato zirconato de plomo (PZT). Las muestras se polarizan a 120 °C mediante la aplicación de un campo eléctrico de corriente continua de 40 kV/cm durante tiempos de exposición de 30 minutos. El efecto de la existencia de la fase de transición ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}), aún no ha sido considerado en el proceso de polarización y todo parece indicar que debe jugar un papel importante.

El salto cualitativo en la búsqueda de una alternativa real al PZT se produjo con la aparición del trabajo de *Y. Saito y col.* En este trabajo se introdujeron varias ideas novedosas que hicieron posible, que un material como el KNN pasara a ser una alternativa real al PZT. En primer lugar los autores ***diseñaron composicionalmente la formación de una MPB***, en el sistema $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-LiTaO_3$, entre las diferentes estructuras cristalinas (tipo pseudo-illmenita, $LiTaO_3$, y tipo perovskita, $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$). La MPB se formó en la región rica en fase perovskita y una pequeña cantidad de estructura illmenita, generando una distorsión en la fase de transición estructural, [Fig.1.13 \(a-b\)](#), y donde sus composiciones desarrollaron excelentes propiedades piezoeléctricas. Además de la formación de la MPB, en base a los cálculos de *Cohen* [75] para sistemas basados en perovskitas de titanio exploraron el fenómeno de la hibridación de covalencia dentro de un enlace iónico para mejorar la respuesta piezoeléctrica. De este modo adicionaron el $LiSbO_3$ a sus composiciones debido a su mayor electronegatividad en comparación con el Nb^{+5} , provocando por tanto con la adicción de Sb^{5+} y Ta^{5+} que la perovskita de KNN tuviera un mayor carácter covalente.

En la figura [1.13 \(a-b\)](#) se puede observar que los mejores valores piezoeléctricos se desarrollaron en la región tetragonal cercana a la fase que definieron como MPB.

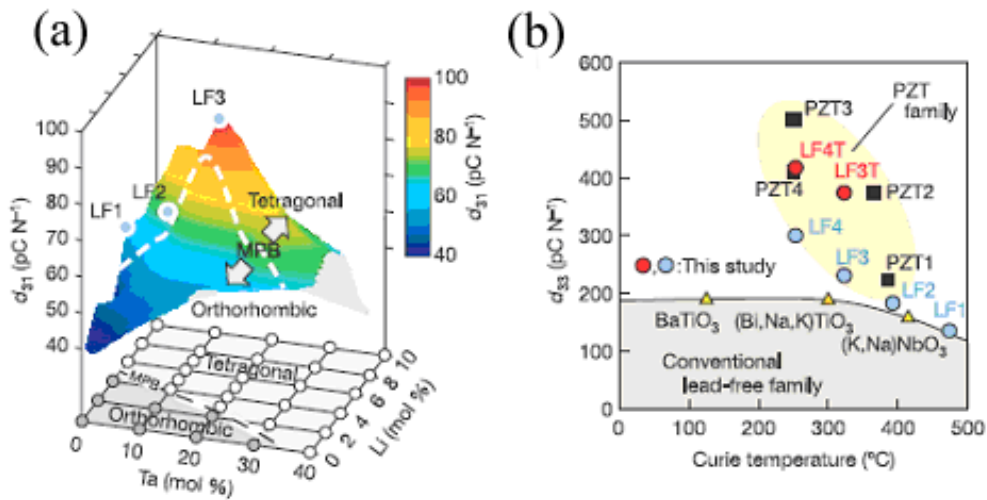


Figura.1.13 (a) Respuesta piezoeléctrica d_{31} para las composiciones LF, medidas a 25 °C como función del contenido de Li^+ y Ta^{5+} en la composición $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$. Las composiciones LF1, LF2 y LF3 se corresponden con $(x, y) = (0.06, 0)$, $(x, y) = (0.04, 0.10)$ y $(x, y) = (0.03, 0.20)$, respectivamente. **(b)** Comparación de la constante piezoeléctrica d_{33} a 25 °C en función del T_c para las cerámicas LF y algunos valores de las cerámicas basadas en PZT. Adicionalmente se han añadido los valores para las cerámicas basadas en la composición $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$; **LF4**, así como las cerámicas texturadas **LF3T** y **LF4T**

La segunda de sus novedosas ideas fue el desarrollo de un procesamiento de *texturación* altamente efectivo y complejo, que produjo un aumento espectacular en las propiedades del material, Fig. 1.14. Para ello utilizaron un precursor con estructura laminar como es el $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BiNN5) y mediante una reacción “*topoquímica*” mediante el método de las sales fundidas fueron capaces de sustituir selectivamente el Bi^{+3} por Na^+ para la obtención de NaNbO_3 , este con estructura laminar. Para finalmente utilizar el NaNbO_3 -laminar como germen en la síntesis final de las composiciones por medio de colado en cinta.

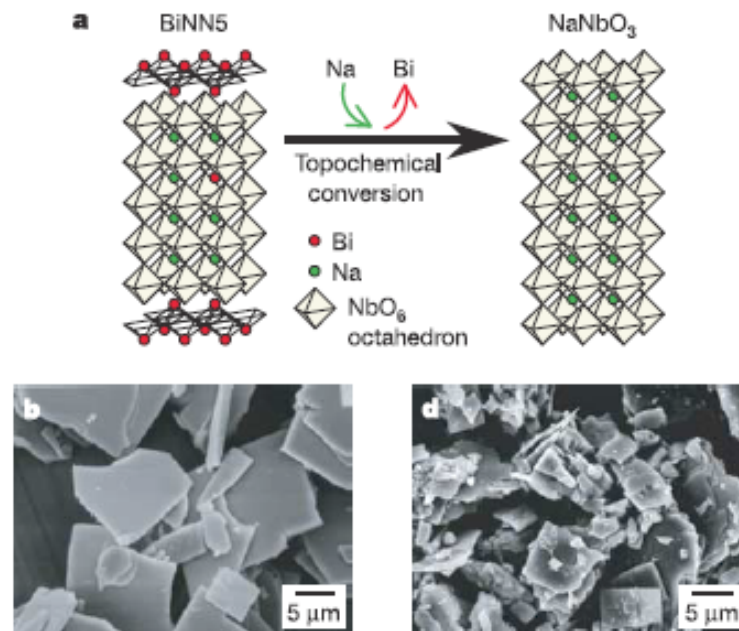


Figura.1.14 Esquema de la conversión topoquímica de la estructura laminar de bismuto BiNN5 ha la estructura laminar de NaNbO₃, así como sus micrografías obtenidas por MEB.

Este resultado abrió un reto para la obtención de piezocerámicas con buenas propiedades a través de diferentes vías de procesamiento, especialmente aquellas capaces de ser implantadas tecnológicamente y económicamente rentables como la síntesis en estado sólido. Sin embargo algunos aspectos estructurales y de carácter eléctrico siguen presentando controversia debido a la novedad de este sistema. En el caso concreto de la T_c , *Saito y col* [3] fijaron dicha transición en ~ 252 °C, mientras que otros autores consideran que se encuentra alrededor de 337 °C [76].

El diseño composicional de piezoelectricos libres de plomo basados en el KNN esta siendo una de las estrategias para dilucidar los aspectos por los que se rigen estos sistemas. Para ello se han trabajado en multitud de soluciones sólidas KNN-LiNbO₃, KNN-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃,

KNN-Ca TiO₃, KNN-LiSbO₃, etc... así como ayudantes a la sinterización tales como ZnO, MnO, CuO, Bi₂O₃, etc... como se ha sido descrito anteriormente ó mediante sustituciones isovalentes en posiciones A y B de la perovskita, de las que cabe destacar las sustituciones de Li⁺, y Ag⁺ en posiciones A y de Ta⁺⁵ y Sb⁺⁵ en posiciones B. Los diferentes resultados en la literatura muestran que las sustituciones iónicas juegan un papel determinante en la mejora de la densificación y de las propiedades eléctricas para sistemas basados en KNN modificado.

En general las sustituciones de **Li⁺** decrecen la temperatura de sinterización de las cerámica, actuando como ayudante a la sinterización, incrementan la temperatura de Curie y desplazan a menores temperaturas la transición ortorrómbica-tetragonal [3, 33, 34, 38-39, 61, 72, 77]. Las adiciones elevadas de Li⁺ pueden llegar a producir la aparición de fases secundarias con estructura tipo bronce de wolframio [38]. Las adiciones de Ag⁺ producen cambios similares a los observados por el Li⁺. [78, 79].

Las sustituciones de **Ta⁺⁵** producen un aumento en la temperatura de sinterización y tanto la temperatura de Curie como la temperatura de la fase de transición, T_{O-T}, se incrementan con las sucesivas adiciones de este catión [3, 37, 56, 59, 61, 72, 80]. Además se han observado que adiciones elevadas de Ta⁺⁵ producen transiciones ferro-paraeléctricas difusas de de tipo relaxor [80]. En el caso de las sustituciones de **Sb⁺⁵** [39, 80, 81] producen una mejora en la densificación incrementando el tamaño de grano [82], y al igual que en el caso del Ta⁺⁵ produce un descenso de ambas temperaturas de transición, T_{O-T} y T_c. Como principal diferencia entre el Sb⁺⁵ y Ta⁺⁵ está el menor límite de solución sólida del Sb⁺⁵ que favorece la rápida formación de transiciones ferro-paraeléctrica difusas.

Bibliografía.

- [1] H. Jaffe, “*Piezoelectric Ceramics*,” J. Am. Ceram. Soc., **41** [11] Part II, 494–498 (1958).
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe; “*Piezoelectric Ceramics*”, Academic Press, New York, (1971).
- [3] A. von Hippel, “*Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate*”, Rev. Mod. Phys., **22** [3] 221–37 (1950).
- [4] K. Hardtl, “*Ferroelectrics; in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*”, Vol. **10**, 3rd ed.; pp. 1–30. Wiley, New York, (1980).
- [5] J. Ricote, Tesis Doctoral “*Relaciones microestructura-propiedades ferropiezoelectricas en cerámicas de titanato de plomo modificado*”, Universidad Complutense de Madrid. (1994).
- [6] W. G. Cady, “*Piezoelectricity*”, pp. 1–20. McGraw-Hill, New York, (1946)
- [7] J. de Frutos y J. F. Fernández “*Introducción a la Electrocerámica*”, Cap. 5, págs 5.1 –5.10. Programa CYTED. Red VIII-F (Materiales Electrocerámicos) y Proyecto PI-VIII-13 (PROALERTA) (2003).
- [8] A. Moure, Tesis Doctoral “*Microestructura y textura: su control y efecto sobre las propiedades ferropiezoelectricas de cerámicas con estructura de perovskita laminar y composición $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)$* ”, Universidad Autónoma de Madrid. (2003).
- [9] J. F. Nye, “*Physical properties of crystals, their representation by tensors and matrices*”, Ed. Oxford. Pág. 78, 80 y 110, (1957).
- [10] W. Li, D. Su, J. Zhu and Y. Wang, “*Mechanical and dielectric relaxation in neodymium-modified bismuth titanate ceramics*”, Solid State Comm. **131**, 189, (2004).
- [11] H. S. Shulman, D. Damjanovic and N. Setter, “*Niobium doping and dielectric anomalies in bismuth titanate*”, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 528, (2000).
- [12] <http://mineral.galleries.com/minerals/oxides/perovski/perovski.htm>.
- [13] A. F. Wells, “*Structural inorganic chemistry*”, 5th Ed. Oxford Science Publications, (1984).
- [14] A. R. West, “*Basic solid state chemistry*”, Ed. John Wiley & Sons, (1984).
- [15] H. D. Megaw, “*Crystal structures, a working approach*”, Ed. Saunders. Pág. 216 y 290, (1973).
- [16] V. M. Goldschmidt, “*Geochemische verteilungsgesetze der elemente*”, Norske Vidensk. Akad. **2**, 8, (1926).
- [17] M. Itoh, “*Effect of ordering on the properties in perovskite-related bulk crystal*”, Proc. First Symposium on Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics, (**1997**).
- [18] A. J. Moulson and J. M. Herbet. “*Electroceramics*”, Ed. Wiley. Pág. 359, (2003).
- [19] M. D. Maeder, D. Damjanovic and N. Setter, “*Lead free piezoelectric materials*”, J. Electroceram. **13**, 385, (2004).
- [20] “IEEE Standard Definitions of Primary Ferroelectric Terms,” ANSI/IEEE Std. 180-1986, pp. 1–21, IEEE, New York, (1986).

- [21] J. W. Waanders, “*Piezoelectric Ceramics-Properties and Applications*”, Philips Components, Eindhoven, (1991).
- [22] T. Kimura, H. Chazono y T. Yamaguchi. “*Effects of processing parameters on the density and grain orientation on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics with preferred orientation*”. Advances in ceramics, vol. **19**. Multilayer ceramic devices. Edited by J. B. Blum y W. R. Cannon. American Ceramic Society, Westerville, OH, (1986).
- [23] B. Aurivillius. “*II, structure type of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* ”, Arkiv. Kemi., **1** (58), 499, (1949).
- [24] D. Berlincourt, in Ultrasonic Transducer Materials: Piezoelectric Crystals and Ceramics, ed. By O. E. Mattiat (Plenum, London, 1971), Ch.2.
- [25] D. Schofield and R.F. Brown, “*An investigation of some barium titanate compositions for transducer applications*”, Can. J. Phys. **35**, 594–607 (1957)
- [26] Y. Doshida, H. Kishi, Y. Hattori, A. Makiya, S. Tanaka, K. Uematsu and T. Kimura, in 12th US–Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, ed. By C. Wu, H. Kishi, C. Randall, P. Pinceloup, H. Funakubo, pp. 123–127, Maryland, (2005)
- [27] R. E. Jaeger and L. Egerton, “*Hot Pressing of Potassium–Sodium Niobates*”. J. Am. Ceram. Soc., **45** [5] 209–13 (1962).
- [28] G. H. Haertling, “*Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. **50**, 329–330 (1967)
- [29] L. Egerton, D.M. Dillon, “*Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate*”, J. Am. Ceram. Soc. **42**, 438–442 (1959)
- [30] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, “*Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics*”, Appl. Phys. Lett. **87**, 182905 (2005)
- [31] Y. Saito, H. Takao, “*High performance lead free piezoelectric ceramics in the KNN-LT solid solution system*” Ferroelectrics **338**, 17–32 (2006)
- [32] R. Wang, R. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando and M. Itoh, “*Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium-sodium niobate solid solution*”, Phys. Status Solidi, A Appl. Res. **202**, R57–R59 (2005)
- [33] R. Wang, R.J. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, T. Sekiya and M. Itoh, “*Phase Diagram of the $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-ATiO}_3$ Solid Solution*”, Ferroelectrics, **336**, 39–46 (2006)
- [34] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, “ *$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics*”, Mater. Lett. **59**, 241–245 (2005)
- [35] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, “*Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics*”, Appl. Phys. Lett. **85**, 4121–4123 (2004)

- [36] G. Z. Zang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, C. M. Wang, P. Qi, B. Q. Ming, J. Du, L. M. Zheng, S. J. Zhang and T. R. Shrout, “*Perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}(\text{LiSb})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ lead-free piezoceramics*”, Appl. Phys. Lett. **88**, 212908 (2006)
- [37] Y. Yuan, S. Zhang, X. Zhou, J. Liu, “*Phase Transition and Temperature Dependences of Electrical Properties of $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}]/\text{TiO}_3$ Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 831–834 (2006)
- [38] T. Takenaka, H. Nagata, “*Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2693–2700 (2005)
- [39] J. S. Song, S. J. Jeong, I. S. Kim, D. S. Lee and E.C. Park, “*Piezoelectric and Dielectric Properties in Grain Oriented $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Ceramics Piezoelectric and Dielectric Properties in Grain Oriented $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Ceramics*”, Ferroelectrics, **338**, 3–8 (2006).
- [40] J. T. Zeng, K. W. Kwok and H. L. W. Chan, “*Ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. **89**, 2828–2832 (2006).
- [41] S. Zhao, G. Li, A. Ding, T. Wang and Q. Yin, “*Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead free ceramics*”, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 2277–2281 (2006).
- [42] G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, and R. Pepinsky, “*Phase Transitions in Ferroelectric KNbO_3* ”, Phys. Rev, **93**, 672 (1954).
- [43] K. Nakamura and M. Oshiki, “*Theoretical analysis of horizontal shear mode piezoelectric surface acoustic waves in potassium niobate*”, Appl. Phys. Lett., **71**, 3203 (1997).
- [44] K. Nakamura and Y. Kawamura, “*Electromechanical Coupling Factor of KNbO_3 Single Cristal*” in Proceedings of the 1999 IEEE Ultrasonics Symposium, p. 1013, (1999).
- [45] K. Nakamura and Y. Kawamura, “*Orientation Dependence of Electromechanical Coupling Factors in KNbO_3* ”, IEEE Transactions UFFC, **47**, 750 (2000).
- [46] K. Nakamura, T. Tokiwa, and Y. Kawamura, “*Domain structures in KNbO_3 crystals and their piezoelectric properties*”, Journal of Applied Physics, **91**, 9272 (2002).
- [47] K. Kakimoto, I. Masuda and H. Ohsato, “*Lead-free KNbO_3 piezoceramics synthesized by pressure-less sintering*”, J. Eur. Ceram. Soc., **25**, [12], 2719–2722 (2005).
- [48] F. Jona and G. Shirane, “*Ferroelectric Crystals*”, Pergamon, New York, (1962).
- [49] M. Kosec and D. Kolar, “*On activated sintering and electrical properties of NaKNbO_3* ”, Mat. Res. Bull. **50**, 335–340 (1975).
- [50] A. Reisman and F. Holtzberg, “*Phase Equilibria in the System $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ by the Method of Differential Thermal Analysis*”, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2115 (1955).
- [51] B. Zhang, J. Li, K. Wang and H. Zhang, “*Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering*”, J. Am. Ceram. Soc., **89**, 1605–1609 (2006).

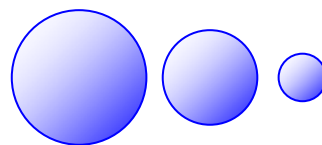
- [52] Y. Saito, H. Takao, in 12th US–Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, ed. By C. Wu, H. Kishi, C. Randall, P. Pinceloup, H. Funakubo, Maryland, , pp. 103–107, (2005).
- [53] M. Matsubara, K. Kikuta, S. Hirano, “*Piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ – $K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ ceramics*”, J. Appl. Phys. **97**, 114105 (2005)
- [54] R. Zuo, J. Rodel, R. Chen, L. Li, “*Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Piezoelectric Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. **89**, 2010–2015 (2006)
- [55] S. H. Park, C. W. Ahn, S. Nahm and J. S. Song, “*Microstructure and Piezoelectric Properties of ZnO-added $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L1072–L1074 (2004)
- [56] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo and S. Hirano, “*Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(K,Na)(NbTa)O_3$ Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc., **88**, 1190–1196 (2005).
- [57] H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki, and K. Hiribuchi, “*Microstructural evolution of crystalline-oriented $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics with a sintering aid of CuO*”, J. Am. Ceram. Soc., **89**, 1951–1956 (2006).
- [58] P. Bomlai, P. Sinsap, S. Muensit, S. J. Milne, “*Effect of MnO on the phase development, microstructures, and dielectric properties of $0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ – $0.05LiTaO_3$ ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc., **90**, 624–627 (2008).
- [59] F. Rubio-Marcos, M. G. Navarro-Rojero, J. J. Romero, J. F. Fernández, “*Effect of ZnO on the Structure, Microstructure and Electrical Properties of KNN-modified piezoceramics*” J. Eur. Ceram. Soc. on line, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.026 .(2009)
- [60] H. E. Mgbemere, R-P. Herber and G. A. Schneider, “*Effect of MnO_2 on the dielectric and piezoelectric properties of alkaline niobate based lead free piezoelectric ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 4125–4129 (2007).
- [61] Anirban Chowdhury, Jonathan Bould, Yifan Zhang, Craig James and Steven J. Milne, “*Nano-powders of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ made by a sol–gel method*”, J Nanopart Res. DOI 10.1007/s11051-009-9595-0.
- [62] Christian Pithan, Yosuke Shiratori, Jürgen Dornseiffer, Franz-Hubert Haegel, Arnaud Magrez and Rainer Waser, “*Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ powders*”, Journal of Crystal Growth. **280**, 191–200 (2005).
- [63] N. M. Kari, T. A. Ritter, S. E. Park, T. R. Shrout, and K. K. Shung, in *Investigation of Potassium Niobate as an Ultrasonic Transducer Material* (Puertorico, 2000).
- [64] E. Wiesendanger, “*Dielectric, mechanical and optical properties of orthorhombic $KNbO_3$* ”, Ferroelectrics, **6**, 263 (1974).
- [65] A. C. Caballero, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, Y. M. Chiang, “*Grain growth control and dopant distribution in ZnO-doped $BaTiO_3$* ”, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 939–944 (1998).

- [66] S.-J. Kim, C.-Y. Kang, J.-W. Choi, H.-J. Kim, M.-Y. Sung, and S.-J. Yoon, “Low Temperature Sintering of ZnO-Doped $0.01\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ – $0.41\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.35PbTiO_3 – 0.23PbZrO_3 Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 276–279 (2007).
- [67] E. K. Akdogan, K. Kerman, M. Abazari and A. Safari, “Origin of high piezoelectric activity in ferroelectric $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})$ ”, *Appl. Phys. Lett.* **92** 112908 (2008).
- [68] S. T. Boden, “*The Phase Rule and Phase Reactions*”, Macmillan, London, pp 48 and 167, (1945)
- [69] Y. Dai, X. Zhang and G. Zhu, “Phase transitional behavior in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ – LiTaO_3 ceramics”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262903 (2007).
- [70] J. Y. Li, R.C. Rogan, E. Ustundag and K Bhattacharya, “Domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics”. *Nat. Mater.* **4**, 776–781(2005)
- [71] A. Yamada, Y. K. Chung, M. Takahashi, and T. Ogawa, “Poling Field Dependence of Ferroelectric Domains in Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5232–5 (1996).
- [72] J. Mendiola and L. Pardo, “A XRD Study of 90° Domains in Tetragonal PLZT Under Poling,” *Ferroelectrics*, **54**, 199–202 (1984).
- [73] X. Zhang, C. Lei, K. Chen, “Ferroelectric 90° Domain Evaluation in Tetragonal $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 Ceramics”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [2], 335–338 (2005).
- [74] Hongliang Du, Fusheng Tang, Fa Luo, Wancheng Zhou, Shaobo Qu, Zhibin Pei. “Effect of poling condition on piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3 lead-free piezoelectric ceramics”, *Materials Science and Engineering: B*, **137** 175–179 (2007).
- [75] Cohen, R. E. “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides”. *Nature* **358**, 136–138 (1992).
- [76] J. Yoo, K. Lee, K. Chung, S. Lee, K. Kim, J. Hong, S. Ryu and C. Lhee, “Piezoelectric and Dielectric Properties of $(\text{LiNaK})(\text{NbTaSb})\text{O}_3$ Ceramics with Variation in Poling Temperature”. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7444 (2006).
- [77] D. Lin, K. W. Kwok and H. L. W. Chan, “Microstructure , phase transition, and electrical properties of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ lead free piezoelectric ceramics”, *J. Appl. Phys.* **102**, 034102 (2007).
- [78] Y. Wang, J. Wu , D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu and X. Li, “Piezoelectric properties of (Li, Ag) modified $(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with high Curie temperature”. *Journal of the alloys and compounds*. **459**, 414–417 (2008).
- [79] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, W. Wua, B. Zhang, J. Zhu, P. Yu and L. Wu, “High Curie temperature of $(\text{Li}, \text{K}, \text{Ag})$ -modified $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics”. *Journal of the alloys and compounds*. **472**, L6–8 (2009).

- [80] Y. Chang, Z. Yang, L. Xiong, Z. Liu and Z. Wang, “Phase Structure, Microstructure, and Electrical Properties of Sb-Modified (K, Na, Li) (Nb, Ta) O₃ Piezoelectric Ceramics” J. Am. Ceram. Soc., **91** [7], 2211–2216 (2008).
- [81] D. Lin, K. W. Kwok, K. H. Lam and H. L. W. Chan, “Structure and electrical properties of (K_{0.5} Na_{0.5})NbO₃–LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics”. J. Appl. Phys, **101**, 074111 (2007).

Capítulo 2

Objetivo general



La necesidad de desarrollar materiales alternativos al PZT, suponen un reto que en los últimos años ha llevado a la Comunidad Científica ha profundizar en la comprensión de nuevos materiales cerámicos piezoeléctricos libres de plomo. El trabajo de *Y. Saito y col.*[1] supone un salto cualitativo siendo necesario profundizar en los orígenes de las excepcionales propiedades descritas en el sistema pseudoternario $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ – $LiTaO_3$ – $LiSbO_3$. El objetivo general de este trabajo de tesis consiste en estudiar los diferentes aspectos relacionados con el procesamiento, la estructura–microestructura y las propiedades piezoeléctricas de materiales cerámicos basados en el sistema $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$, para establecer la correlación entre los mismos. Para alcanzar este objetivo general se deben abordar los siguientes objetivos específicos:

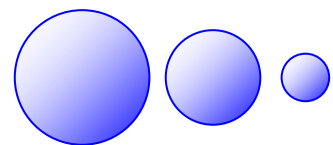
- **Diseñar** un proceso de síntesis en estado sólido que permita obtener de forma reproducible y simple, partículas reactivas para producir materiales cerámicos.
- **Evaluar** el efecto de la estequiometría en la síntesis y sinterización de los materiales cerámicos en estudio.
- **Determinar** los procesos de sinterización para densificar de forma efectiva materiales cerámicos, así como analizar las posibles fases secundarias involucradas en dichos procesos.
- **Estudiar** la estructura cristalina y el origen de la coexistencia de fases en este sistema.

- **A**nalizar la respuesta dieléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica para correlacionar los resultados con las diferentes variables de proceso, estructura y microestructura.
- **E**stablecer la mejor estrategia para polarizar de forma efectiva los materiales cerámicos incluyendo el estudio de las contribuciones intrínsecas y extrínsecas de los mismos.

[1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, “*Lead-free piezoceramics*”, Nature (London). **432**, 84-7 (2004).

Capítulo 3

Metodología Experimental



3.1 Síntesis de los polvos cerámicos.

3.1.1. Síntesis de polvo cerámicos.

La obtención de los polvos cerámicos de la presente tesis se ha llevado acabo mediante *síntesis en estado sólido*, comúnmente conocida como método cerámico. La elección de este método encuentra su justificación en el reto de obtener piezoeléctricos libres de plomo con buenas propiedades con posibilidad de ser implantados tecnológicamente. Dentro de estos métodos de síntesis, la reacción en estado sólido ha sido ampliamente empleada en la preparación de piezocerámicos por su fácil implantación industrial y bajo coste de producción.

El enfoque utilizado en este trabajo emplea el concepto que de la reacción de descomposición de los carbonatos a óxidos durante la calcinación, produce un refinamiento en el tamaño de partícula [1, 2, 3]. Para la obtención de las diferentes composiciones se partió de los óxidos y carbonatos formadores de la estructura perovskita. Las composiciones preparadas fueron las siguientes:

- $(K_{0.44+x}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$, a partir de aquí la composición será denominada como $K_{0.44+x}NL-NTS$, donde x toma valores entre -0.06 y 0.04.

Los precursores, materias primas, que se utilizaron para la síntesis de las diferentes composiciones se resumen en la [Tabla 3.1](#) junto con las principales características de los mismos.

Tabla. 3.1 Precursores empleados en la preparación de los polvos cerámicos de composición $K_{0.44+x}NL-NTS$.

Materias primas	Referencia comercial	Pureza (%)	$\rho^{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (g/cm ³)	Peso molecular g/mol	Punto fusión (°C)	d ₅₀ (μm)	Forma física
Na ₂ CO ₃	PANREAC, Montplet & Esteban.	>99.5	2.54	105.99	858	6.73	blanco; monoclinico, higroscópico
K ₂ CO ₃	MERCK, Darmstadt	>99.0	2.29	138.21	898	12.80	blanco, monoclinico; higroscópico
Li ₂ CO ₃	PANREAC, Montplet & Esteban.	>99.5	2.11	73.89	723	10.54	blanco; monoclinico
Nb ₂ O ₅	SIGMA-ALDRICH CHEMIE	>99.9	4.60	265.81	1512	2.13	blanco; ortorrómbico
Ta ₂ O ₅	SIGMA-ALDRICH CHEMIE	>99.0	8.20	441.89	1784	10.06	blanco; romboédrico
Sb ₂ O ₅	SIGMA-ALDRICH CHEMIE	>99.99 5	4.12	323.52	descompone a 380 °C	15.15	amarillo; cúbico

La etapa de síntesis de los polvos cerámicos comprende los siguientes pasos: (1) homogenización del tamaño de las materias primas, (2) mezclado y homogenización de las materias primas en función de cada composición, (3) tratamiento térmico y (4) molidura del polvo de síntesis. Las diferentes etapas pueden esquematizarse en el siguiente diagrama de flujo, figura 3.1.

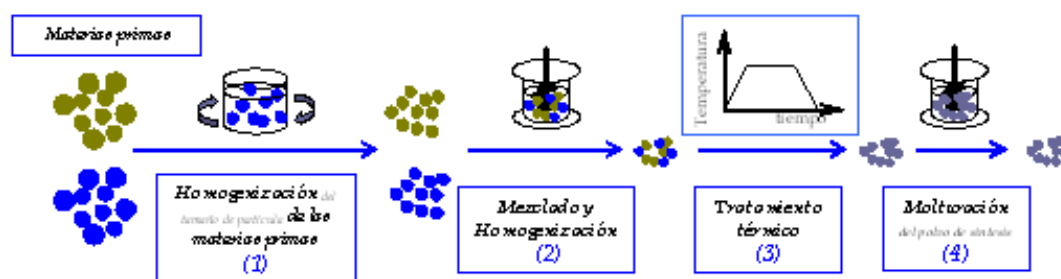


Figura 3.1 Esquema de la etapa de presíntesis de los nanopulvos cerámicos de composición $K_{0.44+x}NL-NTS$. (1) Homogenización del tamaño de las materias primas, (2) mezclado y homogenización de las materias primas en función de cada composición (3) tratamiento térmico y (4) molidura del polvo de síntesis.

(1) La etapa de homogenización del tamaño de partícula de las materias primas se llevo a cabo de forma individual para cada precursor. En la [Tabla 3.1](#) se muestran los valores de tamaño medio de partícula, d_{50} , de los precursores antes de la etapa (1). Esta etapa se realizó debido a la gran dispersión en los tamaños de las materias primas por lo que fue necesario reducir su tamaño promedio mediante una etapa molienda, que favorecerá la etapa de homogenización y mezclado posterior (2). El proceso de homogeneización, consta de una molturación mediante molienda en molino planetario con bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 de $\varnothing = 1$ mm. Para los carbonatos se utilizó como medio de molturación etanol ya que los carbonatos de los elementos alcalinos son altamente higroscópicos. Los óxidos fueron molturados utilizando agua como medio en la molturación. Tras la molienda, las materias primas fueron secadas en estufa a 100 °C durante 24 horas y tamizadas por una malla de acero inoxidable de tamaño de ventana de 60 μm . Debido a su carácter higroscópico, los carbonatos alcalinos fueron etiquetados y guardados en un desecador. Para minimizar los errores composicionales posteriores se calculó el % de agua atmosférica absorbida por los carbonatos. Este cálculo se llevó a cabo mediante el control de pérdida de peso antes y después de someter los carbonatos a un tratamiento térmico de 175 °C durante 4 horas.

En la [figura 3.2 \(a-b\)](#) se muestran las distribuciones de los tamaños de partículas después del proceso de molturación. La etapa de molturación produce tamaños de partícula medio, d_{50} , entre 0.61 y 3 μm , para las materias primas empleadas.

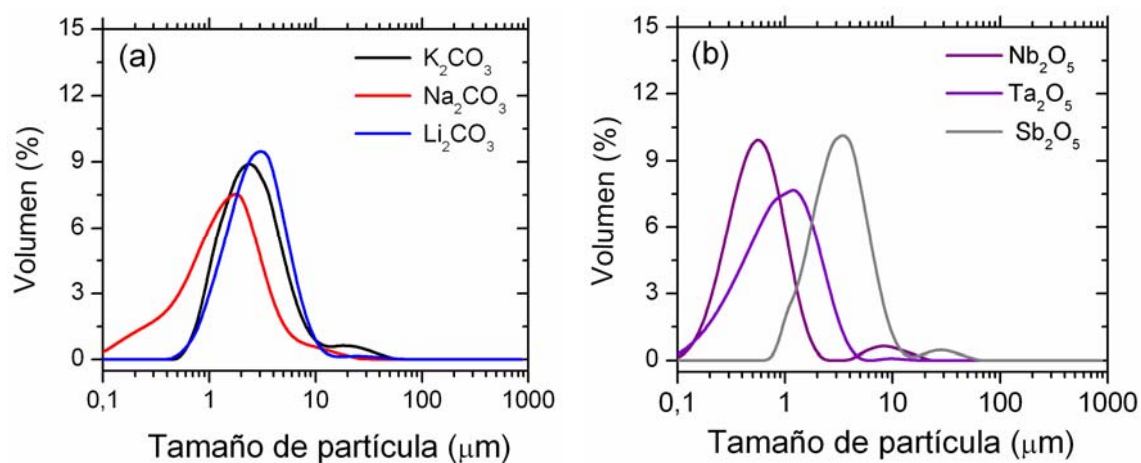


Figura 3.2 Distribución del tamaño de partícula (a) de los carbonatos y (b) de los óxidos molturados.

(ii) *Mezclado y homogenización de las materias primas* en función de cada composición. Los óxidos y carbonatos se pesaron de acuerdo con la estequiometría de cada una de las composiciones y se molturaron mediante molienda en atrición con bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 de $\varnothing = 1$ mm durante 3 horas, utilizando etanol como medio de molturación. Los polvos se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h y se tamizaron posteriormente por una malla de acero de luz de malla de 0.1 mm. La mezcla de polvos de las diferentes composiciones se caracterizaron por análisis termodiferencial y termogravimétrico (ATD–TG), así como por espectroscopia infrarroja mediante transformada de fourier (IR–TF).

(iii) Los polvos fueron *tratados térmicamente* mediante diferentes ciclos de calcinación. Éstos se llevaron a cabo en atmósfera de aire en una mufla eléctrica Nabertherm GmbH (3 kw de potencia máxima). La [figura 3.3](#) muestra los perfiles de calcinación empleados en la preparación de los polvos cerámicos, para determinar la temperatura óptima de síntesis.

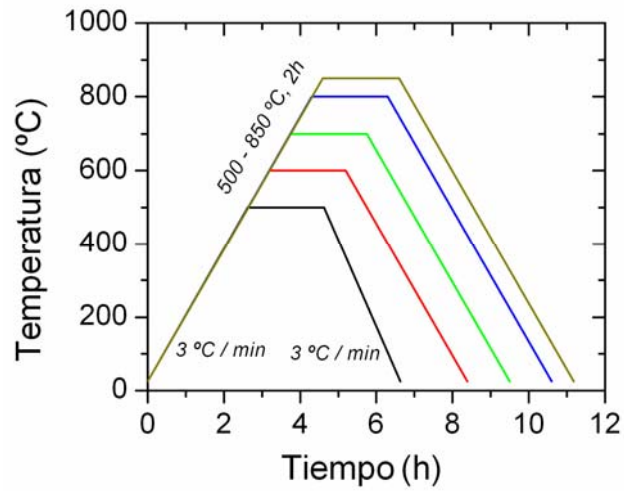


Figura 3.3 Perfiles de calcinación empleados para los polvos cerámicos de composición $K_{0.44}NL-NTS$ a temperaturas de calcinación comprendidas entre 500 y 850 °C.

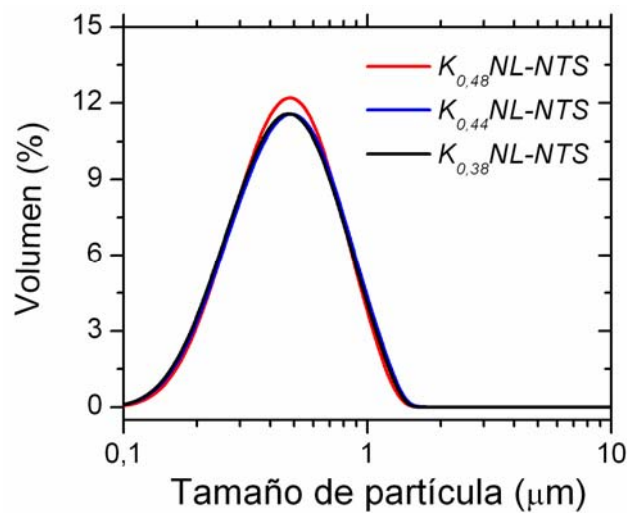


Figura 3.4 Distribución del tamaño de partícula los polvos calcinados de $K_{0.44+x}NL-NTS$.

(iv) Tras el proceso térmico los polvos calcinados se molturaron nuevamente mediante molienda en atricción utilizando bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 de $\varnothing = 1$ mm durante 3 h en etanol. Finalmente se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h y se tamizaron por una malla de acero inoxidable de luz de malla de 100 μm . La [figura 3.4](#) muestra la distribución del tamaño

de partícula de los polvos calcinados, los cuales presentan una distribución unimodal con un tamaño medio de partícula, $d_{50} \sim 0.43 \mu\text{m}$ para todos ellos.

Los polvos cerámicos presintetizados se caracterizaron térmica, microestructural y estructuralmente utilizando las siguientes técnicas de caracterización: Análisis Termo Diferencial y Termo Gravimétrico (ATD-TG), Espectroscopia Infrarroja mediante Transformada de Fourier (IR-TF), Microscopía Electrónica de Barrido y Emisión de Campo (MEB-EC), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), superficie específica (BET), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia Raman.

3.1.2. Conformado y sinterización de las cerámicas.

El esquema seguido en la etapa de conformado y sinterización se muestra en la [figura 3.5](#).

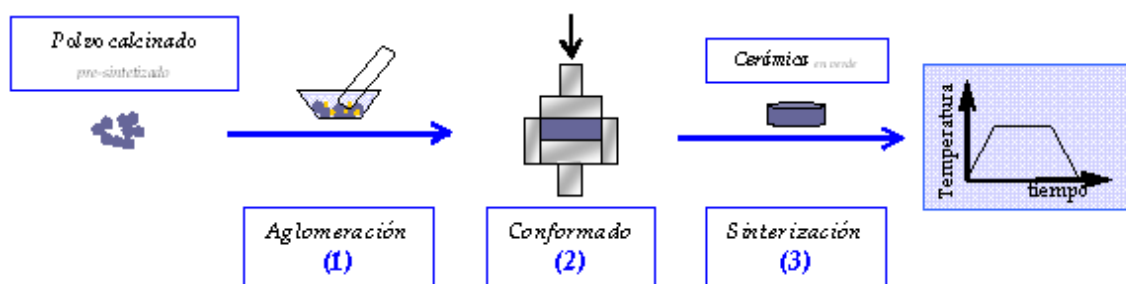


Figura 3.5 Esquema de la etapa de conformado y sinterización de las cerámicas de composición $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$. (1) Aglomeración, (2) conformado y (3) sinterización.

Los polvos calcinados fueron conformados mediante prensado uniaxial empleando la vía seca. Para facilitar este proceso se añadió un aditivo orgánico como aglomerante que facilita el conformado del polvo cerámico. El aditivo seleccionado fue el *PARALOID-67* (Rohm and Haas), que es polímero acrílico. El aglomerante fue disuelto en acetona al 20 % en peso,

añadiéndose el 6% en peso de la disolución al polvo calcinado. La adición se efectuó en un mortero de ágata hasta la completa evaporación del disolvente. El polvo obtenido se secó en estufa a 85 °C, y a continuación se tamizó a través de una malla de 0.1 mm.

El conformado de los polvos se llevó a cabo en forma de pastillas mediante prensado uniaxial en una prensa hidráulica NANNETTI modelo Mignon SS/EA (Faenza, Italia), aplicando una presión de 200 MPa. Dicha presión fue optimizada mediante la realización de curvas de prensado presión frente a densidad en verde. Las dimensiones de las pastillas en forma de discos fueron de 8 mm de diámetro y un espesor de 1 mm.

Las muestras compactadas fueron sinterizadas en atmósferas en aire, a temperaturas comprendidas entre 1075 °C y 1175 °C, utilizando como soporte una lámina de platino para evitar posibles reacciones con el crisol de alúmina que sirve de soporte. La [figura 3.6](#) muestra los perfiles de sinterización empleados en la preparación de los polvos cerámicos.

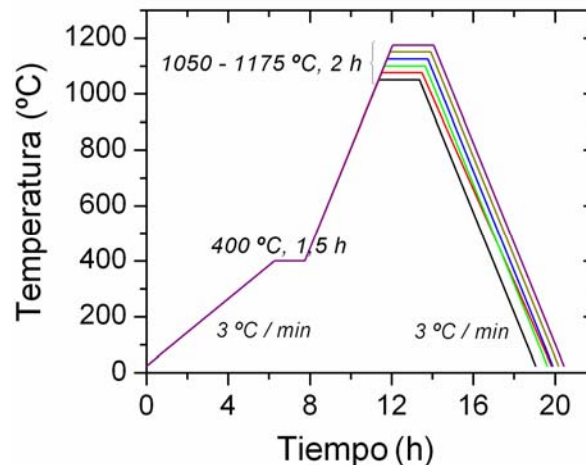


Figura 3.6 Perfiles de temperaturas empleados en el proceso de sinterización.

A la temperatura de máxima densificación las cerámicas se sinterizaron a tiempos comprendidos entre 1 h y 16 h, para evaluar el crecimiento de grano y la influencia en las propiedades eléctricas. La densidad aparente de las muestras sinterizadas se determinó mediante el método de Arquímedes. Los discos sinterizados fueron desbastados y pulidos para obtener

discos plano paralelos. Posteriormente se electrodaron con pintura de plata que se curó a 700 °C durante 15 minutos.

Las muestras sinterizadas se caracterizaron estructuralmente por análisis de difracción de rayos-X en un equipo Siemens Kristalloflex usando CuK α como radiación y Si policristalino como patrón interno. Las estructuras cristalinas de las cerámicas sinterizadas se refinaron por diferentes programas de simulación tales como *el fullprof*. La estructura fue igualmente evaluada por espectroscopia Raman a temperatura ambiente y en función de la temperatura (en el rango de 25–350 °C), utilizando espectrómetros un Renishaw Micro-Raman 1000 y Jobin Yvon modelo 6400, provistos de un microscopio óptico. Como fuente de excitación se emplearon láseres de 514 nm (verde) y 488 nm (azul). La microestructura fue evaluada en muestras pulidas y atacadas térmicamente, a 1000° C durante 5 minutos, utilizando para ello MEB–EC. El tamaño medio de grano y la distribución de tamaños se evaluaron sobre las micrografías MEB–EC mediante un procesador de imágenes provisto de un programa de análisis Leica Qwin de Leica Microsystems. Dicho analizador mide el área de cada grano y transforma su superficie irregular en un círculo de diámetro equivalente: Para que este método sea fiable es necesario realizar el conteo sobre el mayor número posible de partículas o granos, en 600 granos para cada muestra. El error en el tamaño de grano se estima a partir de la desviación estándar en el valor medio obtenido del análisis de diferentes micrografías de una misma muestra. Las propiedades dieléctricas fueron medidas usando un analizador de impedancias de precisión HP 4294A en el rango de temperaturas comprendido entre 25 °C–600 °C, con una velocidad de calentamiento del horno de 2 °C/min, y un rango de frecuencias comprendido entre 100 Hz–1 MHz. La respuesta ferroeléctrica fue evaluada en función de la temperatura para determinar la estrategia de polarización, utilizando un histeresímetro Radiant Technologies Inc (RT 6000 HVS). Las cerámicas fueron polarizadas en un baño de silicona bajo

la aplicación de un campo eléctrico de 40 kV/cm. La constante piezoeléctrica d_{33} fue medida con un Berlincourt Meter quasi-static. Los coeficientes electromecánicos fueron determinados, a temperatura ambiente, por el método de resonancia y antiresonancia basándonos en las normas IEEE, usando un analizador de impedancia (HP4294A) a temperatura ambiente.

3.1.3. Modificación por dopado de las cerámicas de KNL-NTS.

La modificación de las propiedades se abordó mediante la incorporación de ZnO en exceso en la composición, $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$, KNL-NTS. Las cantidades de ZnO en exceso empleadas fueron desde 0.1 % hasta 1.0 % en peso. Las características del ZnO utilizado se recogen en la [tabla 3.2](#).

Tabla. 3.2 Características generales del ZnO utilizado en el dopado de los polvos cerámicos de composición KNL-NTS.

Materia prima	Referencia comercial	Pureza (%)	$\rho^{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (g/cm ³)	Tamaño de partícula (nm)	Estructura cristalina	Parámetros de red (Å)
ZnO	VP Ad Nano [®] ZnO 20 Evonik Degussa Gmbr.	> 99.95	5,61	~ 20	Wurtzita (Hexagonal)	$a=b=3.2504$ $c=5.2601$

El ZnO fue incorporado a los polvos calcinados de KNL-NTS siguiendo un, [figura 3.7](#), procedimiento de dispersión de nanopartículas en seco [\[4\]](#) y una posterior dispersión en alta cizalla, para obtener una dispersión reproducible de las partículas [\[5, 6\]](#). Por esta razón se utilizó una turbina de alta velocidad IKA ULTRATURRAX T50 (UTX). El fuerte gradiente de cizalla entre el rotor y el estator de la turbina, resultante de las grandes fuerzas de aceleración, provoca la ruptura de las partículas y de los posibles aglomerados durante el turbinado, minimizando las diferencias entre los tamaños de partícula de las distintas materias primas y

aumentando con ello el grado de dispersión y de homogeneidad de la mezcla [6]. El tiempo de turbinado se estableció experimentalmente entorno a 5 minutos a una velocidad de 6000 rpm.

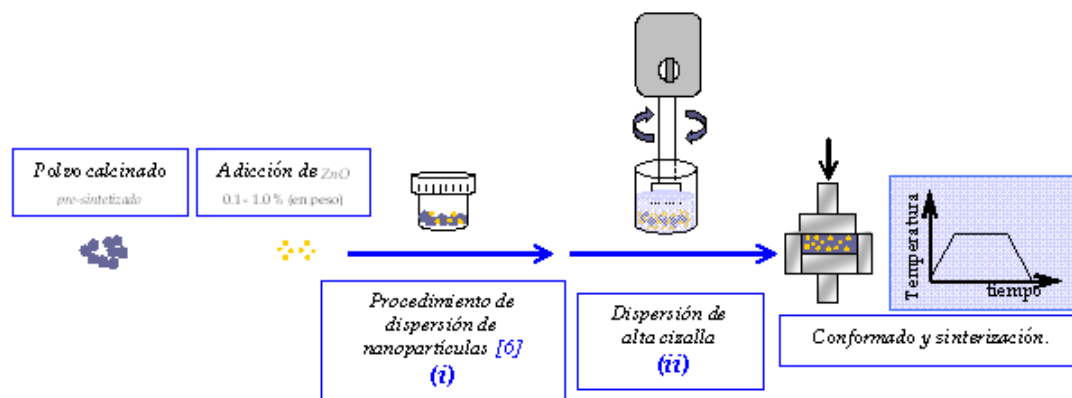


Figura 3.7 Esquema de la etapa de dopado de las cerámicas de KNL-NTS. (i) Dispersión de nanopartículas y (ii) dispersión de alta cizalla.

Los polvos de composición KNL-NTS +x ZnO (% en peso) se compactaron y aglomeraron siguiendo el proceso previamente descrito. Las muestras compactadas se sinterizaron en atmósfera en aire a 1125 °C durante 16 h, utilizando una lámina de platino sobre crisol de alúmina como soporte. Finalmente, las muestras dopadas con ZnO se caracterizaron estructural, microestructural y eléctricamente con la metodología descrita previamente.

3.2. Técnicas experimentales.

3.2.1. Densidad (ρ)

La densidad de los polvos cerámicos se ha medido mediante el empleo de la picnometría de gas (He/aire) en un picnómetro Monosorb Multipycnometer de la compañía Quantachrome Corporation (EEUU).

La picnometría de gas determina el volumen de polvo mediante la diferencia de presión ejercida por una cantidad de Helio en una célula de referencia (P_1) de volumen conocido (V_R) y la presión ejercida por el mismo gas en una célula de la muestra problema (P_2) de volumen (V_C) que contiene el polvo que se desea determinar. El cálculo del volumen se obtiene aplicando la ley de los gases ideales:

$$V_p = (V_C - V_R) \times \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

Ec.3.1

Conocido el volumen del polvo V_p con la masa del polvo introducido en el equipo se puede calcular la densidad.

Se realizaron medidas de la densidad relativa empleando el método de inmersión. Esta técnica se basa en el principio de Arquímedes y mide el empuje que sufre la muestra al sumergirla en el líquido. Para el cálculo de la densidad se utilizó la siguiente ecuación:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \rho_{H_2O}$$

Ec. 3.2

donde m_1 es el peso de la muestra seca, m_2 el peso de la muestra sumergida y ρ_{H_2O} es la densidad del H_2O a la temperatura de medida.

Debido a que no se conoce la densidad teórica de los materiales en estudio se procedió a calcular la densidad teórica en función de los parámetros de red de la celda cristalina. La densidad se puede calcular a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot m}{N_A \cdot V_c}$$

Ec.3.3

donde ρ es la densidad, n es el número de átomos por celda, N_A es el número de Avogadro y m se la masa atómica.

3.2.2. Adsorción Física de N_2 . Superficie Específica (BET)

La fisisorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su porosidad. El procedimiento más extendido se basa en la determinación de la isoterma de adsorción–desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K).

El análisis de la forma de la isoterma (ramas de adsorción–desorción) da idea de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) [7]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET (SBET) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_A \cdot \sigma$$

Ec.3.4

donde, V_m es el volumen de monocapa, N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol) y σ es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa

Para el caso del N_2 líquido, el valor de σ es de 0.162 nm^2 según la IUPAC. El valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

Ec.3.5

donde, P es la presión de equilibrio, P_0 es la presión de saturación del N_2 líquido a 77 K, V es el volumen adsorbido, V_m es el volumen de la monocapa y C es la constante relacionada con el calor de condensación y adsorción del adsorbato; cuanto mayor es el valor de C, más fuerte es la interacción adsorbente/adsorbato).

Si se tiene en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de $P/V_{ads}(P_0 - P)$ frente a P/P_0 es una línea recta según la ecuación 3.5. En esta recta, de la pendiente y la ordenada en el origen se puede calcular C y V_m .

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene entre $0.05 < P/P_0 < 0.3$ aproximadamente, que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo deja de ser válido.

Las isotermas de adsorción se realizaron en un equipo *Monosorb Surface Area* de la firma Quantachrome Corporation (EEUU). Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron a 393 K durante 12 horas en vacío para la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y superficie externa.

3.2.3. Tamaño de partícula

El tamaño medio (d_{v50}) y la distribución del tamaño de partícula de los polvos se obtuvieron empleando dos equipos, dependiendo del tamaño de los polvos analizados:

1.- Analizador de pulso láser de **Malvern, modelo Mastersizer S** (Reino Unido) basado en la teoría de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS) para muestras comprendidas entre 0,20–880 μm . La fuente de luz es un láser de He–Ne con una longitud de onda $\lambda = 632,8$ nm. El haz láser interacciona con las partículas de sólido en suspensión dispersándose a determinados ángulos dependiendo del tamaño de las partículas.

El tratamiento de los datos se puede llevar a cabo empleando la teoría de Fraunhofer según la cual las características de la dispersión de la luz no dependen de las propiedades ópticas de la muestra. Dicha teoría se aplica a polvos formados por varios compuestos y a muestras de tamaño micrométrico, ya que introduce serios errores de medida en partículas pequeñas. Para partículas submicrónicas es necesario emplear la teoría de Mie, la cual describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesaria la introducción del índice de refracción de los materiales, incluyendo la fase sólida dispersa y el medio de dispersión.

Las muestras fueron dispersadas en etanol y agua (dependiendo de la solubilidad de cada una de ellas) adicionando como defloculante Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz, Alemania) y fueron sometidas, durante 15 minutos, a un baño de ultrasonidos para homogeneizar la mezcla.

2.- Analizador de pulso láser de **Malvern, Zetasizer Nano ZS** (Reino Unido) basado en la dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS). Se emplea para tamaños de partícula nanométrica entre 0,6 nm y 6 μm . La fuente de luz es un láser de 633 nm. La

dispersión dinámica de la luz, también llamada espectroscopía de correlación de fotones (PCS), mide el movimiento browniano de las partículas y lo relaciona con el tamaño de las mismas [8].

3.2.4. Análisis térmicodiferencial (ATD) y termogravimétrico(TG).

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en el registro de los cambios de temperatura que tienen lugar cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante y en una atmósfera controlada, con respecto a una sustancia referencia térmicamente inerte. Por otra parte, con el análisis termogravimétrico (TG) se detectan variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico frente al mismo patrón y suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales bajo estudio. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización [9, 10, 11, 12].

Se ha utilizado un equipo *Netzsch modelo STA-409* para obtener simultáneamente las curvas ATD y ATG. Este equipo incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch para el horno. Las muestras fueron depositadas sobre crisoles de Platino, empleándose alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinada como material de referencia. Se utilizaron entre 5 y 10 mg de masa de sólido para llevar a cabo los ensayos, los cuales se registraron en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 1200 °C, bajo un flujo de aire de 0.04 L min⁻¹, usando una rampa de temperatura de 3 °C min⁻¹. Las condiciones de trabajo fueron fijadas simulando las condiciones de sinterización.

3.2.5. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR se utiliza para obtener información acerca de los cambios que sufre el material estudiando las frecuencias de vibración de la red. Se puede considerar que la energía total de una molécula es la suma total de cuatro contribuciones energéticas: electrónica, **vibracional**, rotacional y transicional:

$$E_{total} = E_e + E_v + E_r + E_t$$

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles **vibracionales** en una molécula. Se utiliza la interferencia entre dos haces de radiación lo que ha dado lugar a la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) [13, 14, 15, 16]

Se realizaron espectros en transmisión que fueron registrados en un espectrofotómetro **Perkin-Elmer (USA) modelo 1720X** con una resolución de 2 cm^{-1} en el intervalo de frecuencias de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Las muestras de aproximadamente 5 mg de muestra y 250 mg de KBr fueron preparadas en forma de pastilla.

3.2.6. Difracción de rayos X (DRX)

La longitud de onda de la radiación X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los sólidos. La difracción de Rayos X se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos de átomos en un cristal. Al incidir un haz de rayos X según un ángulo θ , parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repetirá en las sucesivas capas. Todas las ondas reflejadas en un plano cristalino

estarán en concordancia de fase y, sólo en ciertas condiciones lo estarán con las ondas difractadas por dos planos sucesivos. Para ello, es necesario que la diferencia de recorridos entre las ondas difractadas por dos planos sucesivos sea un número entero de longitudes de onda ($n\lambda$). Así, para dos ondas reflejadas en un punto P la diferencia de recorridos en los dos primeros planos resulta ser $\delta = AB + BC$. Como por simetría $AB = BC$ y $\delta = 2 \cdot AB$, resulta $\delta = 2d \sin(\theta)$, siendo ' d ' la separación entre dos planos consecutivos (espaciado reticular). La condición de reflexión elaborada por W. Bragg y W. L. Bragg [17] indica que la diferencia de caminos recorridos es un múltiplo entero de la longitud de onda:

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

Ec.3.6

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella dactilar” del sólido ordenado. De esta manera, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (la celda repetida en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [18]. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes, cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y, por lo tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra en polvo centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector (contador de radiaciones) ubicado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación incidente sobre el detector. Se representa

dicha intensidad gráficamente en función del ángulo 2θ , dando lugar a lo que se denomina difractograma de rayos X.

Los estudios por difracción de rayos X de las diferentes muestras se realizaron con dos equipos: un DRX, **Siemens D5000**, CuK α radiation (Munich, Germany) y un **X'Pert PRO de Panalytical**, con geometría $\theta/2\theta$, con los siguientes accesorios: monocromador primario para longitud de onda K- α_1 , cambiador de muestras automático de 15 posiciones, detector ultrarrápido X'Celerator y monocromador secundario para el mismo. Las muestras se molieron y depositaron sobre una placa de un material de acero. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. Para la adquisición de los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulo de Bragg (2θ). Se diseñaron diferentes rutinas dependiendo de las exigencias necesarias para cada uno de los estudios estructurales. En general se trabajó con las siguientes rutinas entre 10° y 70° , paso de 0.02° y tiempo de acumulación de 4 segundos. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas, Diffract/AT, que controla el programa y la adquisición de datos. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

El ensanchamiento de los máximos de Bragg tiene varios orígenes, que pueden resumirse en dos: (i) *Ensanchamiento debido al instrumento de medida*, debido a la falta de monocromaticidad de la radiación y a la divergencia del haz incidente. (ii) *Ensanchamiento debido a la naturaleza del material*, fundamentalmente debido al tamaño del dominio de coherencia por debajo de 1000 Å.

(i). El ensanchamiento del máximo de difracción debido al equipo utilizado se puede estimar a partir de la anchura a mitad de altura del máximo de difracción, $2(\Delta\theta)$ de una muestra

patrón, muestra de la misma composición que la estudiada pero con un tamaño de cristal superior a los 1000 Å y libre de tensiones internas. El diagrama de difracción de una muestra es la deconvolución de la contribución de la estructura de la muestra y la debida al instrumento. Restando el ensanchamiento en la muestra patrón del ensanchamiento experimental obtenido para una muestra, podemos obtener de manera aproximada el debido únicamente a las deformaciones y tamaño de grano de la muestra:

$$2(\Delta\theta)_{\text{muestra}} = \sqrt{2(\Delta\theta)_{\text{exp}}^2 - 2(\Delta\theta)_{\text{patrón}}^2}$$

Ec.3.7

(ii) Cuando un haz incide sobre un cristal infinito con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, los haces difractados por los distintos planos sufren una interferencia destructiva. Esto quiere decir que para todo haz difractado existe siempre otro plano del cristal que difracta un haz opuesto en fase con aquel. Como consecuencia del tamaño finito del cristal, para un haz que incide sobre una familia de planos de un cristal con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, la radiación reflejada a posiciones angulares vecinas a la posición exacta no se anula; entonces, en lugar de tener una línea de difracción tenemos un máximo de difracción. La anchura a mitad de altura del máximo de difracción puede ser relacionada con el tamaño del dominio de coherencia (o tamaño del cristalito). Esta expresión, conocida como fórmula de Scherrer [19], viene dada por:

$$D = \frac{0.9\lambda}{2(\Delta\theta) \cos \theta}$$

Ec.3.8

donde $2(\Delta\theta)$ es la anchura a mitad de altura del máximo de difracción.

Para la determinación de la anchura a mitad de altura del máximo de difracción, el espectro de difracción fue deconvolucionado como la suma de funciones Lorentzianas asignando a cada una de ellas los picos de difracción correspondientes de la estructura perovskita. La anchura en la altura media del pico, cuyo acrónimo anglosajón es FWHM, el área y la posición de los picos fueron extrapolados de la simulación.

3.2.7. Espectroscopía Raman.

El físico hindú, C. V. Raman, descubrió en 1928 que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión [20].

Cuando una muestra se irradia con fotones, se excita y puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. En la mayoría de las ocasiones, vuelve al estado inicial de partida liberando una energía igual a la absorbida, la cual constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Pero se dan ocasiones (normalmente, uno en cada millón o diez millones) en las que la molécula no regresa a su estado inicial, dando lugar así a la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado y esta dispersión Raman se denomina Stokes; cuando la molécula acaba en un nivel energético inferior, la dispersión Raman se denomina anti-Stokes. Las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas, motivo por el cual los estudios Raman suelen realizarse en la zona Stokes. La separación que presentan la banda Stokes y anti-Stokes con respecto a la

dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario [21].

Estas transiciones entre niveles energéticos corresponden a transiciones entre estados vibracionales. Para obtener un espectro Raman, la muestra se irradia con un haz láser y se estudia la luz dispersada. De esta manera, en la espectroscopía Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Como esto no depende de la longitud de onda del haz incidente, siempre se obtiene el mismo valor de desplazamiento Raman en las bandas observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo (tradicionalmente a 90°). Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001 % de la intensidad de la fuente. Por ello, los equipos van dotados de dispositivos para la eliminación de la dispersión elástica y de este modo, se pueden utilizar detectores muy sensibles. La [Figura 3.8](#) muestra un esquema de los componentes de un equipo convencional de espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman estudia el mismo tipo de transiciones que la espectroscopia de infrarrojo (IR), sin embargo presenta unas reglas de selección diferentes que le confieren ciertas ventajas respecto del IR: (i) el diseño de las celdas es más flexible en Raman visible porque se puede usar vidrio o cuarzo, permitiendo estudios en condiciones extremas de temperatura; (ii) gracias al microscopio, se puede trabajar con cantidades mínimas de muestra; (iii) se pueden realizar espectros de las muestras en condiciones hidratadas y deshidratadas, ya que, a diferencia del IR, aquí la presencia del agua no supone ningún inconveniente; (iv) Raman es una espectroscopia muy sensible a los microcristales (< 4 nm) y a fases amorfas y permite detectar

fases que no pueden ser detectadas por otras técnicas. Cabe destacar que la espectroscopia Raman es especialmente útil en la determinación de estructuras y simetrías cristalinas. En este trabajo aportará información de los modos de vibración del octaedro BO_6 de la estructura perovskita bajo diferentes condiciones de temperatura y entorno [22]. La espectroscopia Raman será utilizada para determinar la evolución del tamaño de las nanopartículas sintetizadas [23] y su comparación con el tamaño de cristalito determinado por DRX.

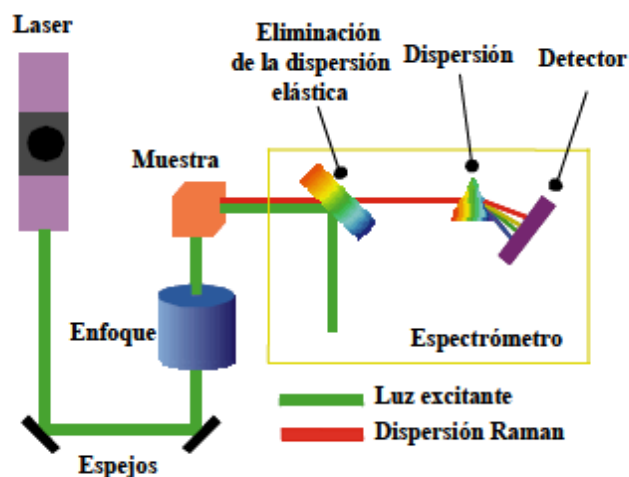


Figura 3.8 Esquema de los componentes de un espectrómetro Raman.

Los espectros Raman se realizaron en con dos Sistemas diferentes:

El primero de ellos un *Renishaw Micro-Raman 1000* equipado con un detector CCD refrigerado a $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la excitación de las muestras se utilizaron dos tipos de láser dependiendo de las muestras estudiadas. Así, en algunos casos se empleó un láser de He-Ne a 488 nm (*laser azul*) y en otros casos se empleó un láser de Ar a 514 nm (*láser verde*). El sistema está previsto de un monocromador sencillo y un filtro holográfico Notch para eliminar la

dispersión elástica, obteniendo una señal Raman mayor que en los espectrómetros con triple monocromador. El equipo dispone de una celda modelo Linkam TS-1500 que permite realizar tratamientos térmicos bajo flujo de gases hasta temperaturas de 1500 °C. Los espectros se realizaron sobre diferentes puntos de cada muestra para tener la certeza de que eran homogéneas. La resolución espectral es cercana a 2 cm⁻¹.

El segundo de los sistemas Raman utilizados es **HORIBA Jobin Yvon, T64000**, el láser empleado en este caso es una láser de Ar a 514 nm (*láser verde*) operando a 10 mW provisto de un microscopio óptico. Para la adquisición de los espectros Raman en función de la temperatura el equipo está provisto de una celda modelo Linkam (Linkam TS-1500 cell) con una estabilidad térmica de ± 1 °C.

La adquisición de espectros consistió normalmente en 10 acumulaciones de 30 segundos y ventanas de medida comprendidas entre 100 y 1000 cm⁻¹, donde se encuentran los principales modos de vibración Raman de la perovskita estudiada. Los espectros Raman fueron utilizados para la identificación de fases y simetrías. El espectro Raman fue deconvolucionado como la suma de funciones Lorentzianas (---) asignando a cada una de ellas los modos de vibración Raman. La anchura en la altura media del pico, cuyo acrónimo anglosajón es FWHM, el área de los modos Raman y el desplazamiento son sensibles a cambios estructurales dinámicos. En la presente la memoria se emplearon los modos A_{1g} (ν_1) y F_{2g} (ν_5) que han sido descritos como modos relativamente fuertes en sistemas semejantes al estudiado [24].

Aunque como se ha descrito en el fundamento teórico la posición de los modos de vibración no depende del tipo de láser, nuestra experiencia corrobora que la posición de las bandas está condicionada por el calibrado de los diferentes equipos y por el tipo de láser

utilizado. Por lo tanto a lo largo de los diferentes capítulos se especificará en que condiciones fueron obtenidos los diferentes espectros.

3.2.8. Técnicas de Microscopía.

La Microscopía Electrónica de Barrido de efecto campo (MEB–EC) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) son técnicas que permiten obtener información estructural a nivel micro y nanométrico. [25, 26, 27].

3.2.8.a.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las partes básicas del microscopio electrónico son un filamento, que emite el haz de electrones, un sistema acelerador de electrones (hasta energías del orden de 30-40 kV) y un sistema de lentes electrónicas que se utilizan para condensar y dirigir el haz. La última lente, en los sistemas de barrido, es un conjunto de bobinas cuya misión es deflectar el haz para que éste barra la superficie de la muestra.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, parte de los electrones son reflejados pero parte de ellos ionizan átomos de la muestra produciendo los denominados electrones secundarios. Estos diferentes procesos que tienen lugar tras la incidencia de los electrones acelerados sobre la muestra, proporcionan distinto tipo de información sobre la misma. Así, los electrones secundarios emitidos y los retrodispersados se recogen mediante distintos detectores debido a sus diferentes energías y chocan contra una superficie metálica muy fina que recubre a un cristal centelleador produciéndose fotoelectrones.

Como consecuencia de la interacción con la muestra, junto con los electrones reflejados y secundarios, también se produce la emisión de rayos X. Esta emisión nos permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1% en la composición atómica, siendo el tamaño de la zona estudiada de $1\ \mu\text{m}^2$. EDX o EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*, espectroscopía por dispersión de energías), consiste en el análisis de la energía del fotón de rayos X. La energía de los fotones se determina a partir de la ionización que éstos producen al incidir sobre un monocristal semiconductor. En general, la realización del análisis cuantitativo de la composición de la muestra requiere, además, la aplicación de una serie de correcciones debidas a los efectos del número atómico, absorción y fluorescencia de rayos X, entre otros, así como la utilización de patrones de elementos puros o de composición conocida. La resolución del equipo viene determinada por la energía del haz, así como por su grado de enfoque.

Para la realización de este trabajo se ha utilizado un MEB con emisión de campo (MEB-EC) en el que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas eléctricamente y con una mejor resolución. La caracterización microestructural de las diferentes muestras se ha realizado con un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo **Hitachi, S-4700 FESEM** con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV. Las muestras fueron metalizadas mediante sputtering con una capa conductora de oro de un espesor menor o igual a 100 Å para conseguir una superficie conductora (equipo EMSCOPE a vacío).

Se han observado dos tipos de muestras (i) en polvo y (ii) sinterizadas que fueron previamente pulidas a espejo y atacadas térmicamente.

3.2.8.b.- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión [28, 29] (MET) es una de las técnicas más poderosas para estudiar cristalografía, morfología, defectos, y en general, la estructura de prácticamente cualquier material, con resolución atómica. En este trabajo se ha utilizado como técnica de caracterización para conocer la estructura, morfología y composición de los materiales nanoestructurados estudiados. Su combinación con el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX) ha complementado la caracterización tanto microestructural como química de las muestras.

En esta memoria de tesis se han utilizado 3 microscopios diferentes:

1.- H-7100 Hitachi 120 kV, 2.- JEOL mod. JEM-2000 FX, 200 kV equipado con sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos X, 3.- JEOL mod. JEM-4000 EX de 400 kV.

Las muestras observadas en MET fueron preparadas en polvo. Las muestras sinterizadas, debido a su morfología en forma de discos previamente tuvieron que ser molturadas en un mortero de ágata. Con las muestras en forma de polvo se preparó una suspensión de los polvos en etanol y se dispersaron mediante ultrasonidos durante 5 min. Una porción de la suspensión del polvo fue extraída mediante una pipeta Pasteur y depositada sobre la rejilla HC-200-Cu. Después de evaporarse el alcohol, la muestra está lista para introducirla en el microscopio.

3.2.9. Técnicas de caracterización eléctrica.

3.2.9.a.- Preparación de las muestras.

Con el propósito de caracterizar estas propiedades según la normativa establecida [30], es necesario disponer de discos y barras [31] plano-paralelos. Para este efecto se utilizó la desbastadora-pulidora giratoria (Buehler) utilizando papel de lija de carburo de silicio de distinta granulometría y agua como refrigerante/lubricante.

Las caras de los discos y las caras *ab* de las barras fueron pintados con dos tipos de pintura de plata, de temperatura ambiente (ELECTROLUBE®, silver conductive paint) ó de alta temperatura (DUPONT silver conductive Saint, referencia 6160). La diferencia radica en el tratamiento posterior a la aplicación de la emulsión de plata que a su vez está condicionado con el tipo y temperatura de medida. Las medidas a temperatura ambiente pueden ser efectuadas con electrodos de plata de temperatura ambiente mientras que las medidas en función de la temperatura necesitan electrodos “curados” a alta temperatura. La pintura de plata a temperatura ambiente sólo necesita un tratamiento a 100 °C durante 20 min. Mientras que la pintura de plata de alta temperatura necesita un tratamiento térmico a 700 °C durante 20 min, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta los 200 °C y de 10 °C/min hasta los 700 °C para finalmente enfriar a 1 °C/min. La calidad del electrodo fue evaluada por medidas de conductividad.

3.2.9.b.- Medidas eléctricas.

Las propiedades Dieléctricas fueron medidas usando un analizador impedancias de precisión HP 4294 A. Este analizador de impedancias permite realizar un barrido de frecuencias

en un rango comprendido entre 40 Hz–110 MHz, con una resolución de 1 mHz. El equipo se ha dotado de un software desarrollado en el Instituto de Cerámica y Vidrio empleando un programa soporte VEE Pro 7.0 (Agilent Technologies). Los parámetros determinados fueron la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) o factor de disipación. La constante dieléctrica se calcula a partir del valor de capacidad y de las dimensiones de la muestra. El valor de la tangente de pérdidas se evaluó a partir del ángulo de desfase entre la intensidad de corriente y el voltaje, siendo el error inferior al 0.5 %.

Las medidas de alta temperatura se realizaron con el equipo anterior y un horno tubular vertical asistido por un controlador de temperaturas (Eurotherm modelo 2404). La temperatura se determina mediante un termopar de Chromel–Alume, situado justo encima de la muestra y conectado a un multímetro digital Keithley 2410, que transfiere las lecturas en mV al ordenador, el cual con el software desarrollado, y efectuada la calibración adecuada de la temperatura, lo transforma a grados centígrados. La muestra se colocó sobre un sustrato de alúmina recubierto con platino. La velocidad de calentamiento empleada para la determinación de la temperatura de Curie fue de 2 °C/min, en un rango de temperatura de 25 a 700 °C. La rigidez de los elementos que constituyen el sistema de medida garantiza una capacidad constante y despreciable comparada con la del material cerámico. La temperatura de Curie fue determinada en el punto de máxima constante dieléctrica. El error en la determinación de la temperatura de Curie es de < 5 °C.

3.2.9.c.- Medidas de histéresis.

El histeresímetro se utiliza para analizar y caracterizar eléctricamente materiales cerámicos ferroeléctricos no lineales tanto en volumen como en películas delgadas. El equipo

utilizado es de la casa Radiant Technologies, Inc, modelo RT6000HVS controlado por un ordenador tipo PC-486. El rango de voltaje de medida es de 500 a 4000 V.

Los discos ó las barras electrodados se colocaron entre los electrodos del portamuestras del equipo, sumergidos en aceite de silicona. Se realizó un barrido de voltaje a partir de 500 V hasta un valor de campo cercano a 40 kV/cm. Del ciclo de histéresis se determina la polarización remanente, P_r , el campo coercitivo, E_c , así como la polarización de saturación, P_s , de las diferentes cerámicas. El número máximo de puntos para la curva de histéresis es de 500 puntos, con una velocidad de adquisición de datos variable (tiempo entre dos puntos de histéresis) entre los 0.5 ms/paso.

La respuesta ferroeléctrica en función de la temperatura, se efectuó en una celda de calentamiento y un baño termoestático a temperaturas comprendidas entre los 0 – 120 °C, Fig. 3.9.

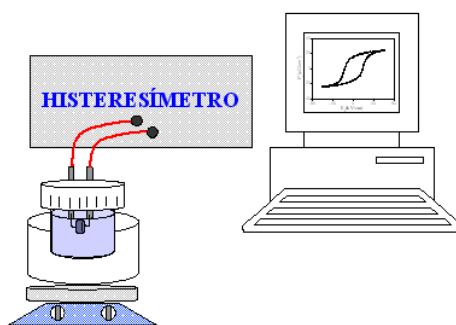


Figura 3.9 Esquema de las medidas ferroeléctricas en función de la temperatura.

3.2.9.d.- Medidas Piezoeléctricas.

Las muestras electrodadas se sometieron a un campo eléctrico de corriente continua de 40 kV/cm, durante 30 minutos, en baño de silicona. Las temperaturas de polarización variaron

en el rango de 25 a 120 °C. Las muestras fueron caracterizadas a fin de determinar las siguientes constantes dieléctricas-piezoeléctricas: La constante dieléctrica ϵ_3^T , el factor de pérdidas dieléctricas $\tan \delta$, los factores de acoplamiento electromecánico k_t y k_p , que corresponden a los modos de vibración longitudinal y perpendicular al eje de polarización, la constante piezoeléctrica d_{33} y la constante piezoeléctrica d_{31} . Utilizando el método de resonancia y a partir de la frecuencia resonante f_r (impedancia mínima) y de la frecuencia antirresonante f_a (impedancia máxima), se puede obtener los distintos parámetros electromecánicos y piezoeléctricos de un material cerámico polarizado [31].

El equipo utilizado para la caracterización piezoeléctrica fue el mismo que para las medidas eléctricas, utilizado un portamuestras en el cual la muestra permanece libre de tensiones.

El parámetro piezoeléctrico d_{33} fue determinado mediante un método cuasi-estático con el equipo Berlincourt Meter quasi-static. Este equipo aplica una presión alterna de baja frecuencia (100 Hz) tanto a la muestra como a un estándar cuyo d_{33} es conocido, y recoge la información de la carga eléctrica acumulada en estos dos materiales.

3.2.9.e.- Determinación de las contribuciones extrínsecas y respuesta no lineal.

Las muestras se sinterizaron a 1125 °C durante 16 h en atmósfera de aire y se mecanizaron para obtener barras de las siguientes dimensiones: largo $a = 15$ mm, ancho de $b = 2$ mm y espesor de $c = 1$ mm [31]. Los electrodos se pintaron en las caras ab de las barras. Las muestras fueron polarizadas a lo largo de la dirección- c en un baño de silicona a 25 °C bajo la aplicación de un campo eléctrico de corriente continua de 4 kV/ mm durante 30 min.

Para obtener la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura se utilizó un sistema de enfriamiento de lazo cerrado que permite trabajar en el rango de temperaturas entre -250 °C y 130 °C y un horno tubular para el rango entre temperatura ambiente y 480 °C. Con un analizador de impedancia se midió la parte real, ϵ' , e imaginaria, ϵ'' , de la permitividad en muestras despolarizadas, a varias frecuencias entre 100 Hz y 100 kHz.

Para evaluar el aporte de la contribución extrínseca a las respuestas piezoeléctrica y elástica se midió, para algunas temperaturas seleccionadas en el rango entre -250 °C y 125 °C, las frecuencias de resonancia y antiresonancia del modo fundamental de vibración extensional y el valor de la capacidad de la muestra cuando la admitancia es nula. Para obtener los coeficientes elásticos sin necesidad de utilizar las aproximaciones del circuito equivalente, se parte de las soluciones exactas de admitancia para la resonancia extensional de una muestra en forma de barra delgada excitada lateralmente [31]. A partir de la frecuencia de resonancia se obtiene la complianza s_{11}^E a campo eléctrico constante, mientras que la constante de acoplo k_{31} se determina a partir tanto de la frecuencia de resonancia como de antiresonancia. Utilizando el valor obtenido de la constante de acoplo y de la capacidad medida a una frecuencia igual a dos veces la frecuencia de resonancia se obtiene la permitividad ϵ_{33}^T . Por último, la constante piezoeléctrica d_{31} se obtiene directamente del producto de la constante de acoplo, la permitividad y la complianza.

Para realizar las medidas de la respuesta no lineal en resonancia, se conectó un generador de señales a un amplificador de corriente y éste a su vez a la muestra. Se utilizó una sonda de corriente para medir la corriente que circula por la muestra y un vibrómetro láser para medir la velocidad de vibración de una de las caras. Se aplicó el método resonancia estricta mediante el cual se obtiene, por interpolación, los valores de velocidad, corriente y tensión, correspondientes a la resonancia, para cada amplitud de la señal aplicada [32]. Para cada

amplitud, la deformación se obtiene directamente de la velocidad medida con el vibrómetro láser mientras que el esfuerzo mecánico T_1 puede calcularse a partir de la relación entre la deformación y la complianza. El coeficiente piezoeléctrico d_{31} se obtiene a partir de la relación entre el desplazamiento eléctrico D_3 y el esfuerzo mecánico T_1 .

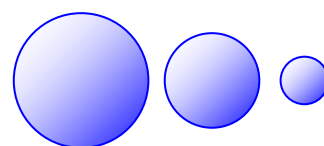
Bibliografía:

- [1] Yuhua Zhen and Ping-Feng Li. “Normal Sintering of (K,Na)NbO₃-Based Ceramics: Influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties”. J. Am. Ceram. Soc., **89** [12] 3669-3675 (2006).
- [2] E. Vela, M. Peiteado, F. García, A. C. Caballero, J. F. Fernández, “Sintering behaviour of steatite materials with barium carbonates flux”. Ceram. International., **33** 1325-1329 (2007).
- [3] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J. F. Fernandez, “Sintering and Properties of lead-free (K,NaLi)(Nb,Ta,Sb)O₃ Ceramics”. J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 4125-4129 (2007).
- [4] J. F. Fernández, I. Lorite, F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. A. García, A. Quesada, M. S. Martín-Gonzalez, J. L. Costa-Krämer, “Procedimiento para la dispersión de nanopartículas en seco y la obtención de estructuras jerárquicas y recubrimientos”. Patente nº P200802177.
- [5] J. S. Reed, “Principles of Ceramic Processing”, editado por: John Wiley and Sons inc., New York, (1995).
- [6] E. Solera, J. F. Fernández., M. A. Bengochea, C. Fernández, “High-shear dispersion of screen-printing inks”, Am. Ceram. Soc. Bull, **83** 12, (2004)
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309, (1938).
- [8] O. Burgos-Montes, “Síntesis y procesamiento coloidal de Nanocomposites de Alúmina-Mullita”. Tesis Doctoral, U.A.M, Madrid, 2008.
- [9] V. B. F. Mathot, “Calorimetry and thermal Analysis of polymers”, Ed. Hanser Publishers, New York, (1994).
- [10] W. W. M. Wendlandt, “Thermal Analysis”, Ed John Wiley & Sons, 3ª ed., Nueva York (1986).
- [11] R. C. Mackenzie, “Differential thermal analysis”, vol. **2**, Ed. Academic Press- London, Nueva York, (1972).
- [12] C. J. Keattch, D. Dollimore, “An introduction to thermogravimetry”, Ed. Heyden, 2ª ed., Londres 1975.
- [13] B. Schrader, “Infrared and Raman Spectroscopy”, Ed. VCH, Weinheim (1995).
- [14] N. B. Coltup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, Ed. Academic Press, Boston 1990.
- [15] C. N. Banwell, “Fundamentals of molecular spectroscopy”, Ed. Mac Graw Hill, Londres, (1972).
- [16] J. Coates, “Applied Spectroscopy”, Ed. Academic Press, San Diego (1998).
- [17] Jenkins, R. y Snyder, R.L., “Introduction to X-ray powder diffractometry”, John Wiley & Sons Inc., New York., 7, (1996)

- [18] Suryanarayana, C. y Norton, M.G., “*X-ray diffraction: a practical approach*”, Plenum Press, New York, (1998)
- [19] A. Guinier, “*Théorie et technique de la Radiocristallographie*”, Editorial Dunod Paris (1964)
- [20] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, “*Introductory Raman Spectroscopy*”, Academia Press: (1994).
- [21] Ed: M. Faraldos, C. Goberna *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Biblioteca de Ciencias (CSIC), (2002).
- [22] M. A. Bañares, I. E. Wachs, “*Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts Under Different Environments*” J. Raman Spectrosc., **33**, 359(2002).
- [23] F. Rubio-Marcos, A. Quesada, M. A. García, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, M. S. Martín-Gonzalez, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández., “*Some clues about the interphase reaction between ZnO and MnO₂ oxides*”, Journal of Solid State Chemistry. **182**, 1211-1216 (2009).
- [24] K. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo and H. Ohsato, “*Raman Scattering Study of Piezoelectric (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7064-7067 (2005).
- [25] J. W. Edington, “*Practical electron Microscopy in Materials Science*”. Ed., Mac Millan, Philips Technical Library (1975).
- [26] G. Thomas, M. J. Goringe, “*Transmission Electron Microscopy of materials*”. Ed., Jonh Wiley&Sons , Nueva York, (1979)
- [27] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, E. Lifshin, “*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*”. Ed., Plenum Press, Nueva York 1992.
- [28] R. González, R. Pareja , C. Ballesteros, “*Microscopía electrónica*”, Eudema Universidad (1991)
- [29] D. B. Williams, C. B. Carter, “*Transmission Electron Microscopy*”, Editorial Plenum Press (1996).
- [30] B. Jaffe, W. R. Cook Jr, H. Jaffe, “*Piezoelectric ceramics*”. Academic Press, London, 1971.
- [31] ANSI/IEEE Std 176 1978 *IEEE Standard on Piezoelectricity* (USA: IEEE)
- [32] A. Albareda, R. Pérez, J. A. Casals, J. E. Garcia, and D. A. Ochoa, “*Optimization of Elastic Nonlinear Behavior Measurements of Ceramic Piezoelectric Resonators with Burst Excitation*”. IEEE Tran. Ultrason. Ferr. Freq. Control **54**, 2175-2188 (2007).

Capítulo 4

Síntesis de KNL-NTS mediante reacción en estado sólido



4.1 Efecto de la temperatura de calcinación.

Para llevar a cabo este estudio se empleó la siguiente composición, $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$, a partir de aquí la composición será denominada KNL–NTS.

4.1.1. Análisis Termo Diferencial y Termo Gravimétrico (ATD–TG).

La Figura 4.1 (a) muestra los resultados del ATD-TG para la mezcla inicial de los polvos de KNL–NTS. En el rango de temperaturas de 25–1200 °C, la muestra presenta una pérdida de peso total de ~11,7 %. Para determinar con claridad la temperatura a la cual se produce cada uno de los fenómenos asociados a la pérdida de peso, se ha representado la derivada de la curva TG. Así, se observan cuatro pérdidas de peso principales asociadas a reacciones endotérmicas que tienen lugar a 80 °C, 180 °C, 480 °C y 565 °C, respectivamente (tabla 4.1). El pico endotérmico que aparece a 80 °C se asocia a la eliminación de H₂O presente como humedad en los polvos de partida, alrededor de un 0.9 % en peso. El pico endotérmico a 180 °C está relacionado con la pérdida simultánea de H₂O y CO₂, proceso que ha sido estudiado previamente [1]. La descomposición de AHCO₃ (donde A es K⁺, Na⁺) para dar A₂CO₃ tiene lugar en el rango de temperaturas 100–180 °C [2], con una pérdida de peso asociada de ~ 1.6 %. Los picos endotérmicos a 345 °C y 485 °C concuerdan con las temperaturas de transición polimórfica del A₂CO₃ [3]. Por lo tanto, los polvos precursores de KNL–NTS pierden CO₂ en distintas etapas entre las temperaturas de 180 °C y 600 °C. La pérdida de peso total, 11.70 %, es consistente con la pérdida de peso teórica calculada para los polvos precursores de KNL–NTS. La principal pérdida de peso de las muestras se encuentra en el rango de temperaturas entre 400

y 600 °C, ~ 9.2 % en peso. A temperaturas superiores a 650 °C no se detectaron pérdidas de peso relacionadas con la descomposición de los carbonatos, Fig. 4.1 (b), donde la derivada de la pérdida de peso es nula, en ese rango de temperaturas.

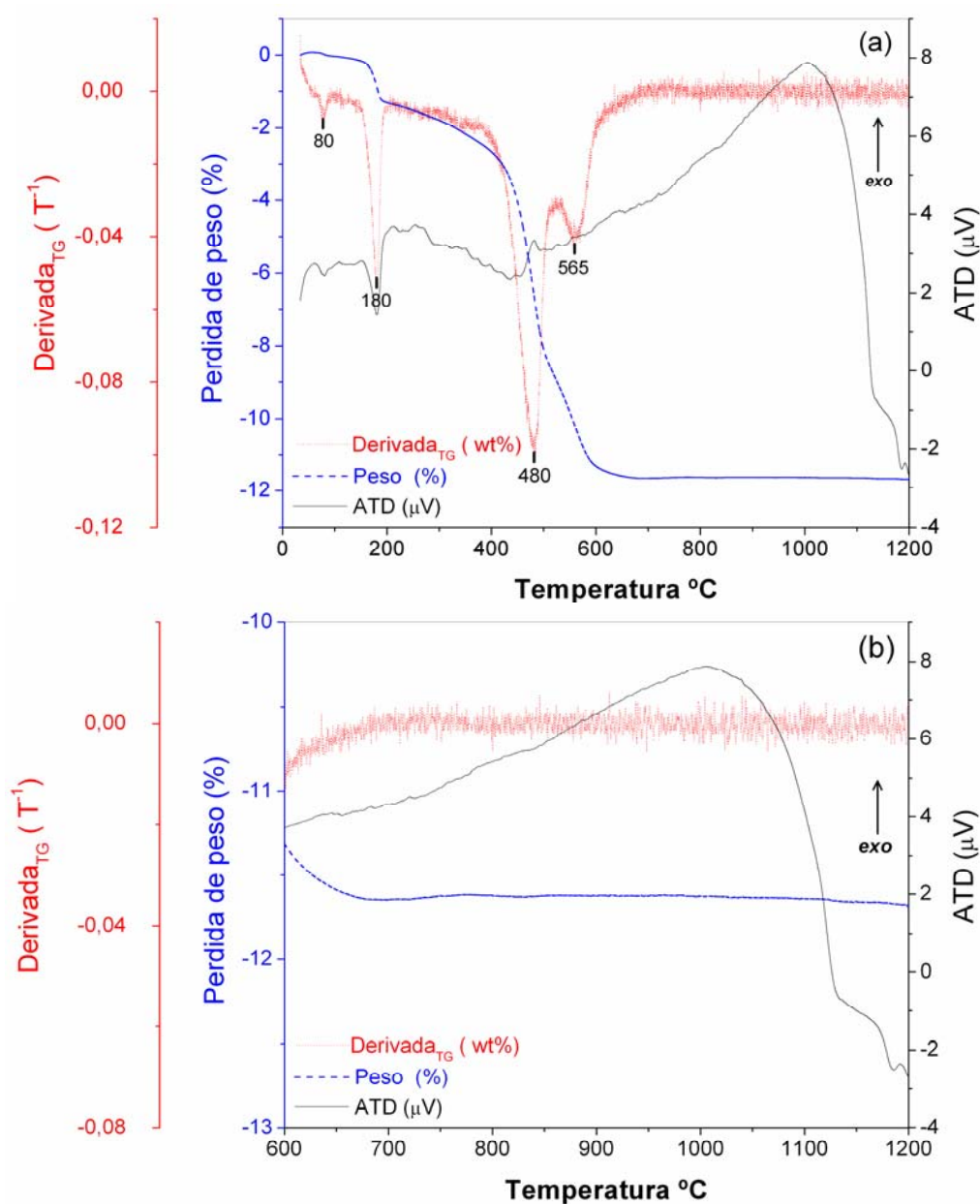


Figura.4.1 (a) Curvas de ATD-TG de los polvos precursores de KNL-NTS (la línea punteada (---) representa la derivada de la curva de TG). (b) Ampliación de la región comprendida entre 600 °C y 1200 °C.

A la vista de los resultados, para estudiar el efecto de la temperatura de calcinación se seleccionaron diferentes temperaturas para realizar tratamientos térmicos isoterms de 2 horas. Los polvos se trataron térmicamente a temperaturas desde 500 °C, temperatura en la que la reacción de descomposición de los carbonatos no es aún completa, hasta 850 °C, que es la temperatura habitual donde se sintetizan este tipo de materiales [4, 5]. A partir de 600 °C la reacción de descomposición de los carbonatos estaría completada de acuerdo con el ATD.

Tabla. 4.1 Asignación de los picos endotérmicos de ATD–TG de la mezcla de polvos de KNL–NTS.

Temperatura (°C)	Perdida de peso (%)	Comentario
80	~0,9	H ₂ O procedente de la humedad atmosférica. ^[1]
180	~ 1,6	Pérdida de peso asociada a la descomposición: $2 \text{AHCO}_3 \rightarrow \text{A}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ ^[1, 2]
480	~ 5,7	Reacción de descomposición de: ^[3] $\text{A}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{A}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
565	~ 3,5	

4.1.2. Caracterización mediante espectroscopia de Infrarrojo (IR-TF).

Para el estudio de la reacción de descomposición térmica se caracterizaron, mediante espectroscopia de infrarrojos, los polvos precursores de KNL–NTS y los polvos calcinados a diferentes temperaturas. La región sometida a estudio está comprendida entre 1800 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹, zona en la cual se localizan las principales bandas de vibración de los carbonatos (tabla 4.2).

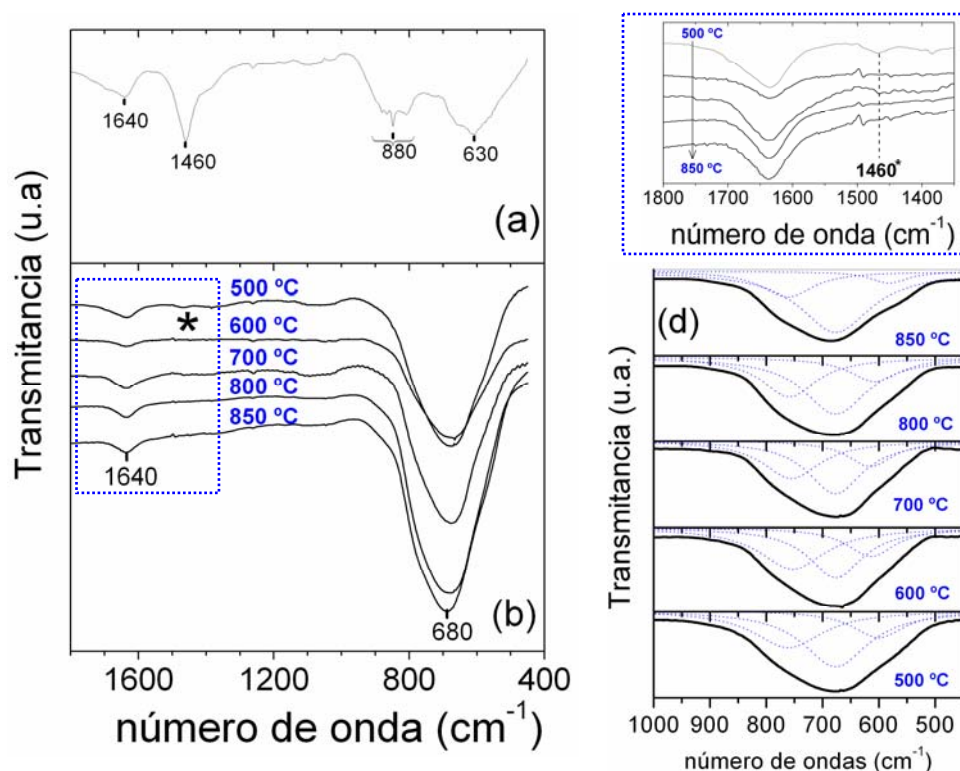


Figura.4.2 Espectros de IRTF de (a) mezcla de los polvos precursores de KNL–NTS, (b) polvos calcinados de KNL-NTS a diferentes temperaturas y (c) detalle de la región entre 1800 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} . (d) Ampliación de la región entre 1000 y 450 cm^{-1} ,

El espectro de IR de la mezcla inicial, Fig.4.2 (a), muestra cuatro bandas de absorción principales a $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ (banda formada por un doblete), 880 cm^{-1} y 630 cm^{-1} respectivamente. En el espectro de los polvos de KNL–NTS sin tratamiento térmico, aparece una banda ancha a 1640 cm^{-1} debida a la vibración de flexión del H_2O en el plano [6, 7]. La banda a $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración de tensión asimétrica (ν_3) del C–O y el grupo de bandas alrededor de 880 cm^{-1} se asocia a la vibración de deformación fuera del plano (ν_2) del grupo de los carbonatos, CO_3^{2-} [1, 7]. La banda ancha que aparece a 630 cm^{-1} , se debe a las vibraciones características de los enlaces B–O, donde B son los cationes Nb^{5+} , Ta^{5+} y Sb^{5+} .

Tabla. 4.2 Asignación de las bandas características del espectro de IR de los polvos de KNL–NTS en la región entre 1800 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹. La intensidad se ha clasificado como fuerte (f), media (m) y baja (b).

Grupo funcional	Región (cm ⁻¹)	Intensidad	Comentario
H ₂ O	1640	m	• Vibración de flexión en el plano del H ₂ O. Esta banda está presente en muchos materiales y suele ser una banda ancha. Es difícil de eliminar. [6, 7]
CO ₃ ⁻²	1460	m	• Vibración de tensión asimétrica (ν_3) del C-O de los carbonatos. En ocasiones se presenta como una banda de impurezas de carbonatos en sales inorgánicas tales como el KBr. [1, 7]
CO ₃ ⁻²	880	f	• Vibración de deformación fuera del plano (ν_2) del grupo de los carbonatos, CO ₃ ⁻² . [1]
B–O	630	f	• Vibraciones características de los enlaces B–O. Las bandas de los metales de transición se caracterizan por aparecer en regiones de bajos números de onda.
BO ₆	680	f	• Grupo de bandas asociadas a las vibraciones del octaedro BO ₆ de la perovskita. [8]

La banda de absorción a 1460 cm⁻¹, debida a las vibraciones del grupo CO₃⁻², desaparece completamente a temperaturas entre 600 °C y 850 °C, Fig.4.2 (b). En las muestras tratadas térmicamente a 500 °C, dicha banda está todavía presente, figura 4.2 (c). Este resultado está en concordancia con los resultados obtenidos por ATD–TG, donde a temperaturas por encima de 600 °C no se encontraron pérdidas de peso asociadas a la descomposición de los carbonatos. La banda ancha de absorción a 1640 cm⁻¹ asociada a la vibración del H₂O está presente en todas las muestras. Finalmente, en la región de bajos números de onda centrada a 680 cm⁻¹ aparece una banda fuerte y ancha, asignada a las vibraciones características de los enlaces B–O del octaedro de la perovskita. La aparición de esta banda indica que la estructura perovskita está formada [8], ya a 500 °C. Sin embargo no se puede descartar completamente la existencia de óxidos de partida sin reaccionar. La región entre 450–1000 cm⁻¹ fue deconvolucionada como la suma de tres funciones Lorentzianas (---), Fig. 4.2 (d), observándose como la banda de absorción a ~ 680 cm⁻¹ aumenta con la temperatura, mientras que la banda a ~

600 cm^{-1} tiende a disminuir, no obstante los datos extrapolados no parecen ser concluyentes con respecto a la presencia de óxidos de partida sin reaccionar.

4.1.3. Caracterización microestructural (MEB-EC, MET y S_E).

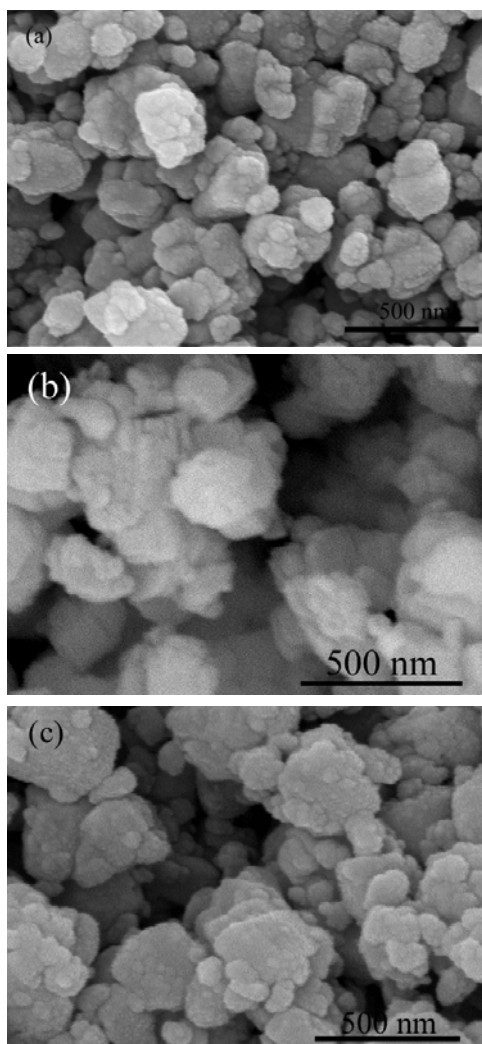


Figura.4.3 Micrografías MEB-EC de los polvos KNL-NTS calcinados durante 2 h a (a) 500 °C (b) 700 °C y (c) 850 °C.

La [figura 4.3](#) muestra la morfología de los polvos de KNL–NTS tratados térmicamente a temperaturas de 500 °C, 700 °C y 850 °C. Los polvos calcinados están compuestos por aglomerados con un tamaño de ~ 300 nm. Este tamaño de aglomerado es producto de la efectividad del proceso de molienda en atricción empleando micro-bolas de circona de 1.2 mm de diámetro que permite la molturación hasta el rango de partículas submicrónicas [\[9\]](#). Estos aglomerados a su vez están formados por pequeñas partículas con morfología laminar y tamaños comprendidos entre 50–150 nm.

La obtención de nanopartículas empleando una reacción en estado sólido se puede atribuir a la baja temperatura de síntesis empleada, sin embargo, dado que dicho tamaño es inferior al de las partículas de los materiales de partida se requieren procesos diferentes que produzcan partículas de menor tamaño que las de los precursores. En reacciones de descomposición de carbonatos en diferentes sistemas cerámicos se ha encontrado que los subproductos son de tamaño netamente inferior a los precursores [\[10, 11, 12\]](#). Por lo tanto, el refinamiento del tamaño de partícula en la obtención de polvos de KNL–NTS por reacción en estado sólido se puede atribuir a factores tales como, (i) la adecuación del tamaño de partícula de los precursores formadores de la estructura perovskita y (ii) la utilización de bajas temperaturas de calcinación, próximas a la reacción de descomposición de los carbonatos de los iones constituyentes de la perovskita. La descomposición de los carbonatos provoca una relajación de las tensiones estructurales, que generan el refinamiento del tamaño de partícula.

En la [figura 4.4](#) se observan las micrografías MET de los polvos KNL–NTS tratados térmicamente a 500 °C, 700 °C y 850 °C. Para los polvos tratados térmicamente a 500 °C, [Fig. 4.4 \(a\)](#), se aprecian partículas primarias de tamaños entre 50–70 nm, pero la mayoría de las partículas primarias individuales están formando grupos dentro de aglomerados. Estos

aglomerados presentan tamaños de 100–150 nm. Como se observó por ATD–TG e IR–TF, a esta temperatura la reacción de descomposición de los carbonatos no se ha completado, lo que favorece la existencia de restos de los mismos. Por este motivo muchas partículas primarias se encuentran agrupadas dentro de los aglomerados. A la temperatura de 700 °C se produce un crecimiento del tamaño, con tamaños de partícula de ~ 100 nm, Fig. 4.4 (b). Los polvos tratados térmicamente a 850 °C, Fig. 4.4 (c), presenta partículas de ~ 200 nm, aunque la principal población de partículas presentan tamaños de ~ 100 nm. Chowdhury y col [6] sintetizaron partículas > 200 nm empleando métodos sol–gel.

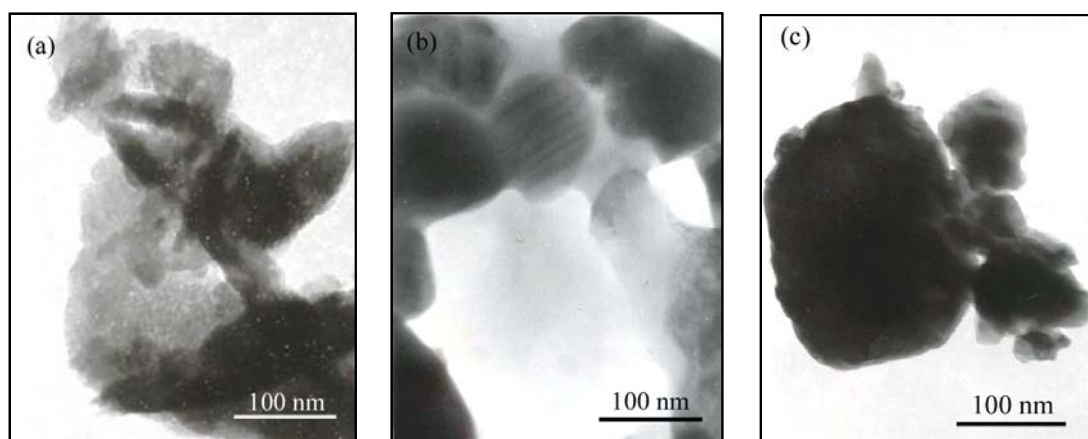


Figura. 4.4 Micrografías MET de los polvos KNL–NTS calcinados durante 2 h a (a) 500 °C (b) 700°C y (c) 850°C.

Las medidas de superficie específica (BET) dan valores de ~ 5.7 m²/g, 9.5 m²/g y 8.5 m²/g para tratamientos térmicos de 500 °C, 700 °C y 850 °C respectivamente. En este punto cabe resaltar los bajos valores de superficie específica obtenidos para las muestras tratadas a 500 °C frente a los elevados valores obtenidos en las tratadas a 850 °C. La baja superficie específica, 5.7 m²/g, a 500 °C, se atribuye a la existencia carbonatos que presentan mayor tamaño de partícula y forman aglomerados con las nanopartículas de perovskita sintetizadas. El valor de

superficie específica, $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$, de los polvos tratados térmicamente a 850°C , es un 70 % mayor al descrito en la literatura para polvos KNN [6], aspecto que refuerza la relevancia de los resultados aquí mostrados.

4.1.4 Caracterización estructural (DRX y Espectroscopia Raman).

Los espectros de difracción de rayos X de los polvos calcinados se representan en la Fig.4.5 (a). En los polvos tratados térmicamente a 500°C la fase cristalina con estructura perovskita es mayoritaria y está presente junto con un carbonato hidratado confirmando los datos obtenidos por espectroscopia IR. La presencia de carbonatos sin reaccionar, sugiere que la formación de solución sólida no se ha completado a esta temperatura. Para tratamientos térmicos $\geq 600^\circ\text{C}$, la fase perovskita es la única fase cristalina. Los espectros de difracción de rayos X describen una evolución de la simetría cristalina de la estructura perovskita con la temperatura de tratamiento térmico, coexistiendo en todos los casos las fases ortorrómbica y tetragonal. Dicha coexistencia se manifiesta de forma clara en los picos de DRX localizados entre $44\text{--}47^\circ$ (2θ), Fig.4.5 (b). A temperaturas de 500°C los picos de DRX (002) y (200) son picos anchos debido al tamaño de cristalito del orden de nanómetros y a la presencia de fase amorfizada. Con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico se aprecia una evolución en los picos de DRX que se traduce en el aumento de la cristalinidad y del tamaño de partícula de la fase perovskita. El tamaño de cristalito de los polvos de KNL–NTS se calculó a partir de la anchura en la altura media de los picos de difracción de Rayos X, usando la ecuación de Scherrer [13]. En la figura 4.5 (c) se observa el incremento del tamaño de cristalito en función de la temperatura de calcinación. El tamaño promedio de cristalito varía en el rango de 26 ± 8 a $40 \pm 16 \text{ nm}$, datos que están de acuerdo con la tendencia observada por MET (Fig. 4.4).

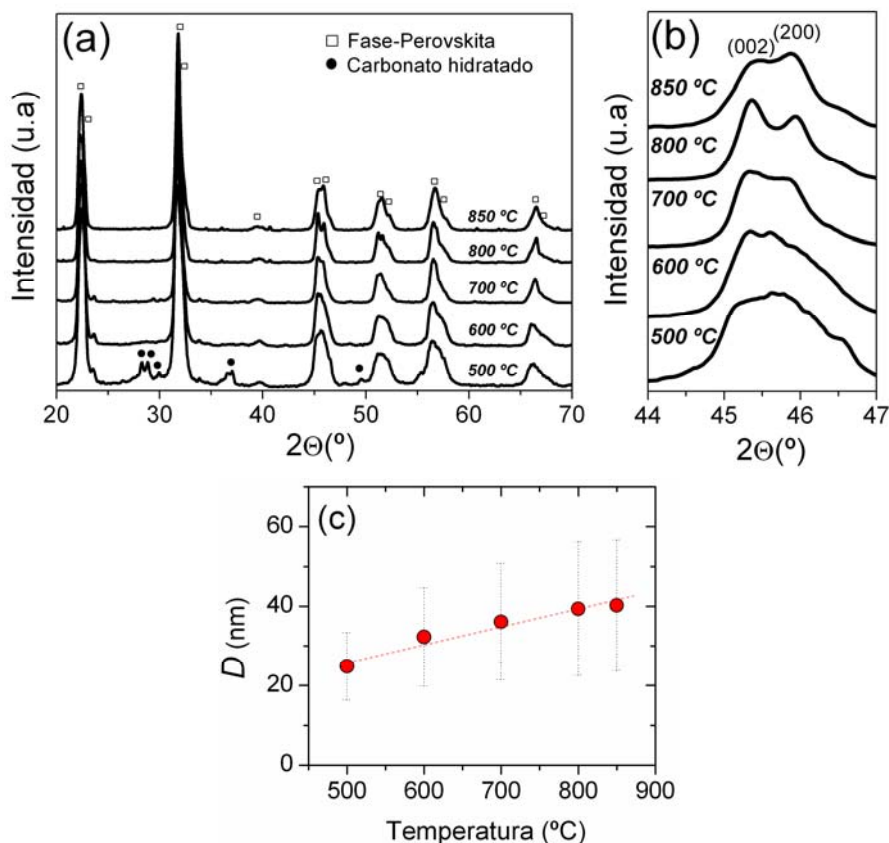


Figura.4.5 (a) Espectros de difracción de rayos X de los polvos de KNL–NTS calcinados a diferentes temperaturas. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° . (c) Evolución del tamaño de cristalito, D , en función de la temperatura de calcinación.

La espectroscopia Raman es una técnica sensible a las distorsiones del octaedro BO_6 de la estructura perovskita, inducidas por la variación del tamaño de partícula [14] y el cambio de modos internos asociados al octaedro de la perovskita. Los espectros Raman de los polvos de KNL–NTS tratados térmicamente a temperaturas comprendidas entre 500°C y 850°C se muestran en la figura 4.6 (b).

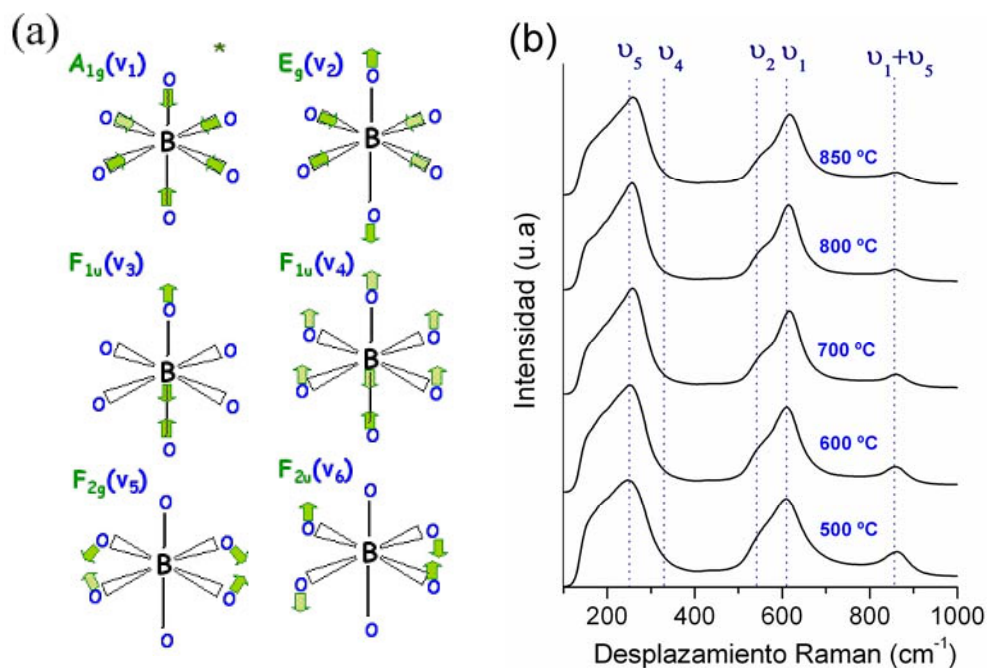


Figura.4.6 (a) Esquema de los modos de vibración del octaedro BO₆ de la perovskita. (b) Espectros Raman de los polvos de KNL–NTS calcinados a diferentes temperaturas.

Las principales vibraciones están asociadas al octaedro B–O₆ [15]. En este caso, las vibraciones del octaedro BO₆ consisten en; $1A_{1g}(\nu_1) + 1E_g(\nu_2) + 2F_{1u}(\nu_3, \nu_4) + F_{2g}(\nu_5) + F_{2u}(\nu_6)$. De estas vibraciones $1A_{1g}(\nu_1) + 1E_g(\nu_2) + 1F_{1u}(\nu_3)$ son modos de vibración de tensión y el resto están descritos como modos de deformación figura 4.6 (a). En la tabla 4.3, se recogen los valores de desplazamiento Raman para los modos de vibración del octaedro BO₆ de la perovskita de los polvos de KNL–NTS tratados a diferentes temperaturas de calcinación. En particular, los modos $A_{1g}(\nu_1)$ y $F_{2g}(\nu_5)$ están descritos como modos relativamente fuertes en sistemas similares [15]. Un modo de vibración de la perovskita de especial interés es el modo $A_{1g}(\nu_1)$ por ser un modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro, figura 4.6 (a). En general, todos los espectros de las muestras tratadas térmicamente confirman la formación de la estructura perovskita. Para los polvos tratados térmicamente a 500 °C, puede observarse que los modos de vibración Raman son bastante anchos e incluso difusos. La obtención de bandas

Raman tan anchas se debe a que el tamaño de partícula de la fase perovskita formada es muy pequeño y a que la estructura perovskita no se ha formado completamente. Por lo que podría existir un cierto desorden local en la coordinación de los cationes dentro de la estructura.

Tabla. 4.3 Resumen de los modos de vibración del espectro Raman pertenecientes al octaedro BO_6 de la perovskita.

Temperatura de calcinación (°C)	Modos de vibración Raman (cm^{-1})			
	ν_5	ν_2	ν_1	$\nu_1 + \nu_5$
500	247.3	553.8	609.2	860.5
600	251.4	553.4	610.0	859.4
700	257.7	557.6	616.2	860.6
800	256.2	556.5	614.3	858.3
850	256.3	555.8	614.4	858.4

La región ampliada del espectro Raman entre 450 cm^{-1} y 750 cm^{-1} se representa en la [figura 4.7 \(a\)](#), donde el espectro fue deconvolucionado como la suma de dos funciones Lorentzianas (---) asignando a cada una de ellas los modos de vibración Raman, $E_g (\nu_2)$ y $A_{1g} (\nu_1)$ [15]. El pico $A_{1g} (\nu_1)$ se desplaza hacia números de onda mayores cuando la temperatura de calcinación aumenta hasta 700°C [ver [figura 4.7 \(b\)](#)]. Este efecto podría estar relacionado con la incorporación del Li^+ en la estructura de la perovskita [15]. La incorporación de un catión tan pequeño en la estructura provoca la distorsión del sistema hacia simetrías más tetragonales, disminuyéndose la distancia de enlace entre los cationes B^{5+} y sus oxígenos coordinados en posición octaédrica. Como consecuencia aumentaría la constante de fuerza de enlace y la banda ν_1 se desplaza a números de onda mayores. Sin embargo para las muestras tratadas térmicamente por encima de 700°C el modo de vibración Raman, $A_{1g} (\nu_1)$, cambia hacia menores frecuencias indicando que a temperaturas elevadas de calcinación la tetragonalidad podría disminuir, debido a una mayor presencia de fase ortorrómbica.

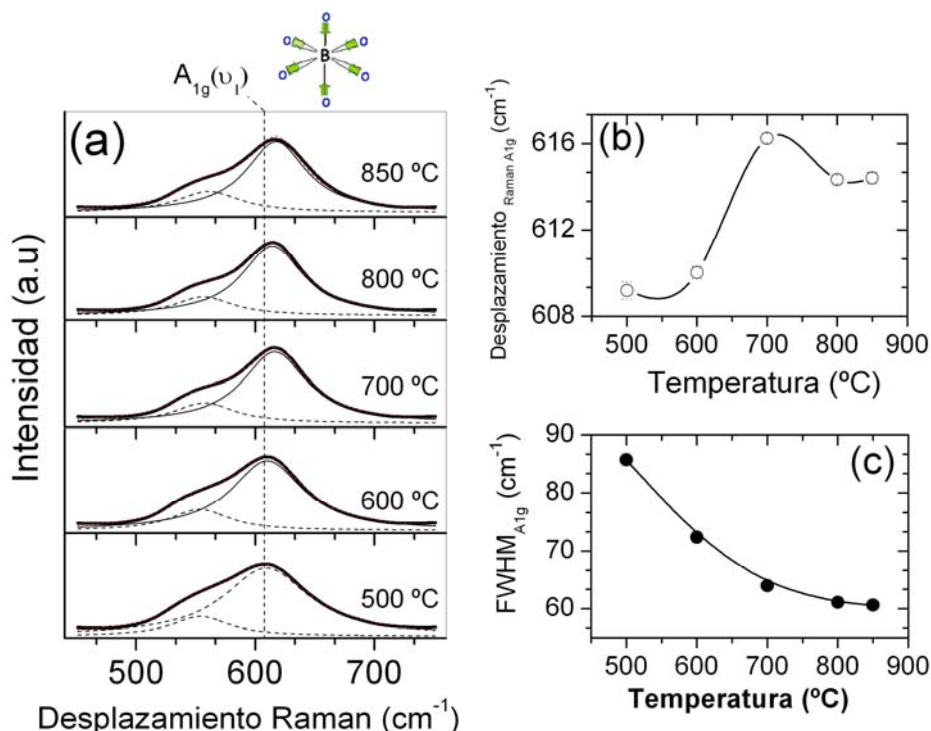


Figura.4.7 (a) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 440 y 760 cm^{-1} en función de la temperatura. Las curvas Lorentzian (---) representan los modos de vibración Raman E_g (ν_2) y A_{1g} (ν_1). (b) Evolución de la banda A_{1g} en función de la temperatura de calcinación. (c) Representación de FWHM del modo A_{1g} respecto a la temperatura de calcinación.

La evolución de la estructura cristalina observadas por DRX se correlaciona con las observaciones de espectroscopia Raman. La anchura en la altura media del pico del modo Raman A_{1g} (ν_1) es sensible a cambios estructurales dinámicos. El valor de la anchura de la banda disminuye con la temperatura de calcinación [ver figura 4.7 (c)]. Los valores de anchura para este modo son de $85.7 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$ y $60.6 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$, para las muestras tratadas térmicamente a 500 °C y 850 °C respectivamente [ver tabla 4.4]. El estrechamiento del modo de vibración Raman inducido por el incremento de la temperatura es consistente con el aumento en el tamaño de partícula [16] que se produce durante el tratamiento térmico, confirmando la

tendencia observada por MET y por DRX. El tamaño de partícula aumenta con una tasa de crecimiento elevada hasta 700 °C mientras que para temperaturas ≥ 800 °C se estabiliza.

Tabla. 4.4 Posición y la anchura de banda del modo A_{1g} (ν_1) obtenido mediante deconvolución del espectro experimental de los polvos de KNL–NTS tratados a diferentes temperaturas

Temperatura de tratamiento (°C)	A_{1g} (ν_1)	
	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	Anchura de banda (cm^{-1})
500	609.2 ± 0.4	85.7 ± 1.1
600	610.0 ± 0.3	72.4 ± 0.9
700	616.2 ± 0.2	64.0 ± 0.7
800	614.3 ± 0.2	61.1 ± 0.6
850	614.4 ± 0.2	60.6 ± 0.7

En este punto se puede definir la temperatura de 700 °C como la temperatura óptima de calcinación, debido a que a ésta temperatura se obtienen nanopartículas de KNL–NTS, ~100 nm y una superficie específica elevada, 9,5 m²/g, siendo estos resultados comparables a los obtenidos mediante procesos de “química suave” [6, 17]. A 700 °C, la estructura cristalina mayoritaria es de tipo perovskita sin presencia de fases cristalinas secundarias ó de materias primas sin reaccionar. Los polvos tratados a ésta temperatura presentan coexistencia de fases con simetría ortorrómbica y tetragonal siendo esta última mayoritaria. Con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico parece producirse una estabilización de la fase ortorrómbica.

4.2 Efecto de la estequiometría.

Una vez definida la temperatura de 700 °C como temperatura óptima de calcinación, se abordará el efecto de la estequiometría en la obtención de nanopartículas mediante síntesis en estado sólido. Para ello se modificará la concentración del catión K^+ , que ocupa posiciones A en la estructura perovskita. Las razones de su elección son las siguientes: (i) Los excesos de cationes en posiciones B ó defecto en posiciones A de la perovskita, provocan mejoras en la etapa de sinterización [18, 19], (ii) Las volatilizaciones de los elementos alcalinos son uno de los problemas detectados en este tipo de sistemas, por lo que se evaluará tanto el defecto como el exceso de cationes A. Los efectos de las adicciones en exceso de Na^+ y Li^+ han sido descritos en la literatura pero no se han mostrado ventajas relevantes [20, 21]. En ambos casos *K. Min-Soo y col* [20, 21] observaron que pequeños excesos, 1 % molar, de los elementos alcalinos producen un descenso de la temperatura de sinterización mientras que para excesos > 1 % molar se generan crecimientos exagerados de grano y un empeoramiento de las propiedades piezoeléctricas.

Para llevar a cabo este estudio se emplearon las siguientes composiciones con diferente estequiometría, $(K_{0.44+x}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$, donde x toma valores entre -0.06 y 0.04, a partir de aquí la composición será denominada como $K_{0.44+x}NL-NTS$

4.2.1 Análisis Termo Diferencial y Termo Gravimétrico (ATD–TG).

En la [figura 4.8](#) se representan las curvas de ATD/TG de los polvos precursores de $K_{0.44+x}NL-NTS$. Las muestras exhiben pérdidas de peso totales comprendidas entre 11.2 % y 15.9 % para tratamientos térmicos por encima de los 700 °C.

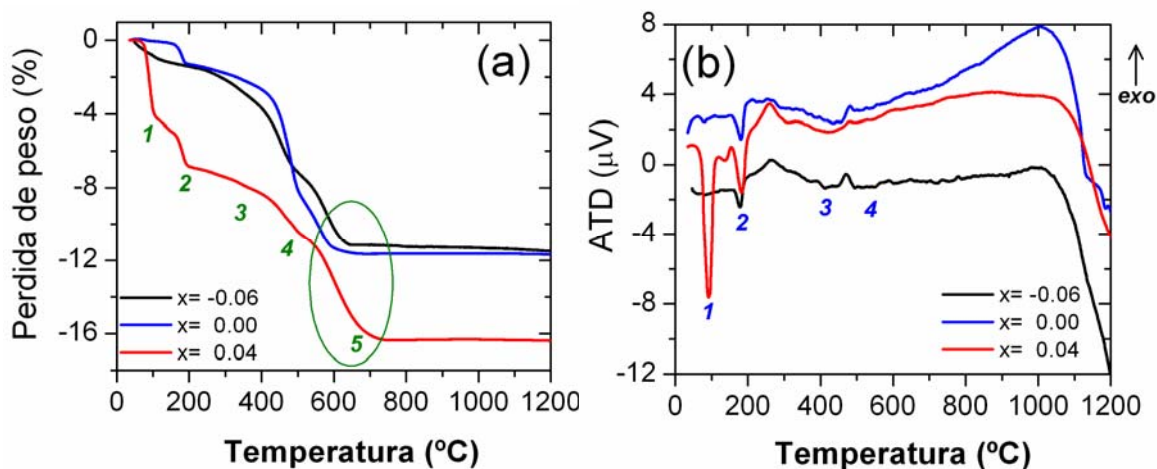


Figura.4.8 (a) Curvas de TG y (b) ATD de la mezcla inicial de los polvos de $K_{0.44+x}NL-NTS$.

Al igual que en la composición estudiada el apartado 4.2, todos los polvos presentan cuatro picos endotérmicos principales los cuales llevan asociados procesos de pérdida de pesos [tabla 4.1]. Los picos están localizados a 80 °C, 180 °C, 435 °C y 500 °C. El pico a 80 °C, atribuido al H_2O procedente de la humedad atmosférica [1] varía para cada una de las composiciones. Así en las composiciones donde x toma valores comprendidos entre $-0.06 \leq x \leq 0.00$ (composiciones *sub*-estequiométricas y estequiométrica) las pérdidas de peso asociadas a este primer pico son de ~ 0.7 % mientras que en las composiciones con $x \geq 0.02$, las pérdidas son de ~ 5 %. Estas diferencias en el porcentaje de las pérdidas de peso es debida a que las muestras *sobre*-estequiométricas absorben mayor cantidad de H_2O . Además este pico podría estar asociado a la eliminación de restos de etanol empleado como disolvente en la molienda.

La pérdida de peso a 180 °C relacionada con la descomposición de los bicarbonatos a carbonatos [1, 2], es similar para las distintas estequiometría. Los picos endotérmicos a 345 °C y 485 °C se asocian a la reacción de descomposición de los carbonatos. A la vista de los resultados se infiere que la temperatura a la cual la reacción de descomposición de los

carbonatos se ha completado, depende de la cantidad de K^+ presente en la estructura, punto **5** de la Fig.4.8 (a). En las composiciones donde x toma valores entre $-0.06 \leq x \leq 0.00$, esta temperatura es similar y se produce a ~ 600 °C, mientras que para $x \geq 0.02$ la temperatura final de descomposición de los carbonatos se encuentra desplazada a ~ 690 °C. A temperaturas por encima de los 700 °C como se observa en las figuras 4.8 (a–b) las muestras no presenta pérdidas de peso apreciables. Este resultado permite emplear la temperatura de calcinación de 700 °C, para las distintas estequiometrías.

4.2.2 Caracterización mediante espectroscopía de Infrarrojo (IR–TF).

En la figura 4.9 (a–b) se muestran los espectros de IR en la región entre 1800 cm^{-1} y 400 cm^{-1} de los polvos precursores de $K_{0.44+x}\text{NL–NTS}$ y de los polvos tratados térmicamente a 700 °C durante 2 h. El espectro de los polvos precursores presenta cuatro bandas de absorción a 1640 cm^{-1} , $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$, 880 cm^{-1} y 630 cm^{-1} . La tabla 4.2 muestra la asignación correspondiente a cada una de las bandas de absorción del espectro IR. Es representativo que las bandas asociadas a los carbonatos, especialmente la banda a 1460 cm^{-1} , posee una intensidad relativa mayor en las muestras *sobre*–estequiométricas.

El espectro IR de los polvos $K_{0.44+x}\text{NL–NTS}$ calcinados, Fig. 4.9 (b), muestra que la banda de absorción a 1460 cm^{-1} , vibraciones del grupo CO_3^{-2} , desaparece completamente para los polvos con composiciones comprendidas entre $-0.06 \leq x \leq 0.00$. Sin embargo para las muestras *sobre*–estequiométricas dicha banda está aún presente, figura 4.9 (c). Indicando la presencia de carbonatos residuales sin descomponer.

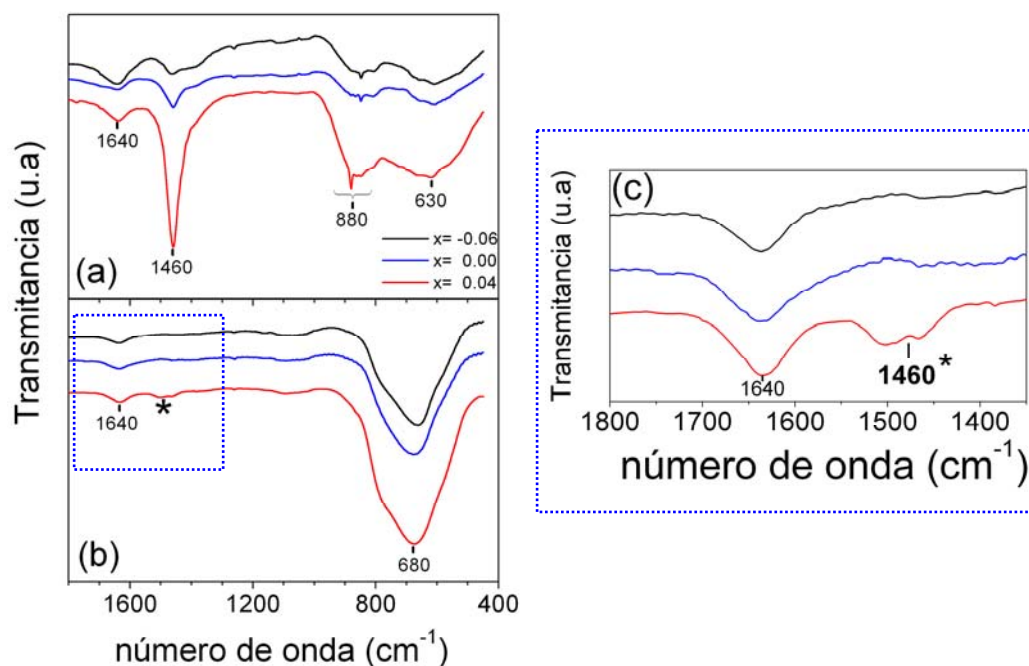


Figura.4.9 Espectros de IR-TF de (a) mezcla de los polvos de $K_{0.44+x}NL-NTS$ sin calcinar y (b) polvos calcinados de $K_{0.44+x}NL-NTS$ a diferentes temperaturas. (c) Detalle de la región entre 1800 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} .

4.2.3. Caracterización microestructural (MEB-EC, MET y S_E).

La morfología de las diferentes muestras calcinadas puede observarse en la [figura 4.10 \(a-c\)](#). Las micrografías ponen de manifiesto que los polvos están formados por aglomerados con tamaños comprendidos entre 300 nm y 500 nm. Estos aglomerados a su vez están formados por pequeñas partículas primarias de morfología tipo placa y tamaños en el rango de los 50 nm a 150 nm. La obtención de partículas de tan reducido tamaño tiene su origen en la reacción de descomposición de los carbonatos [17, 18, 19], como fue explicado previamente.

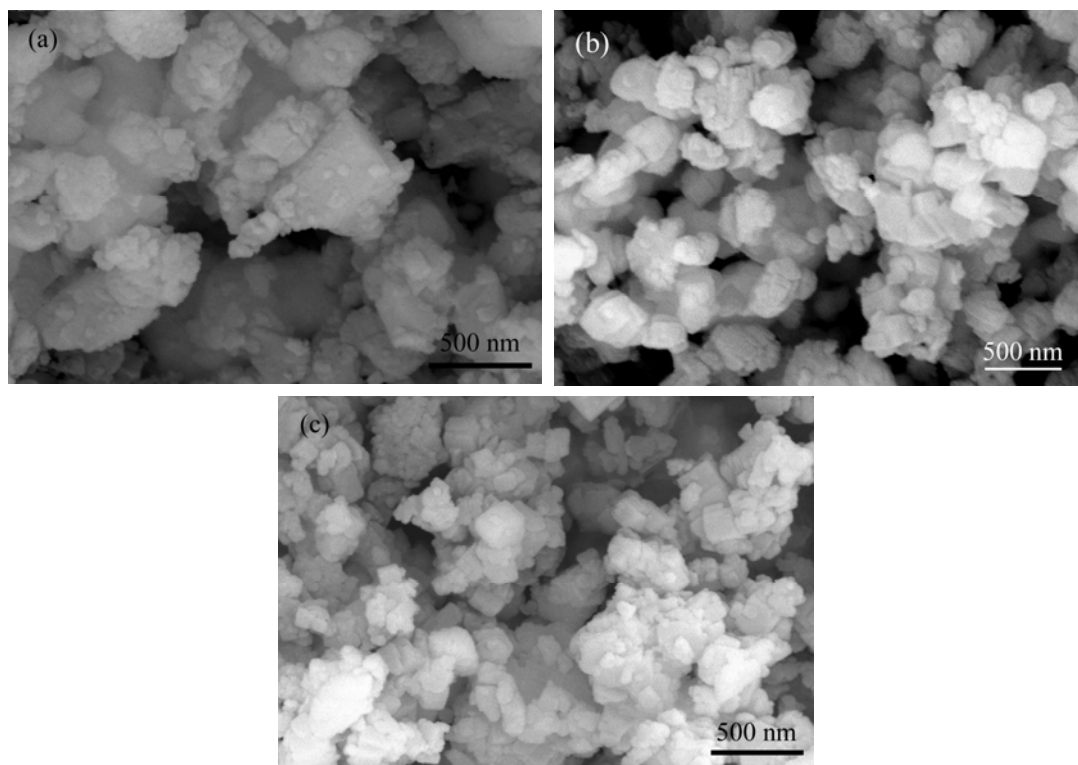


Figura.4.10 Micrografías FE–SEM de los polvos calcinados de $K_{0.44+x}$ NL–NTS a 700°C (a) $x = -0.06$ (b) $x = 0.00$ y (c) $x = 0.04$ durante 2 h.

Las micrografías obtenidas por MET de los polvos de $K_{0.44+x}$ NL–NTS calcinados pueden ser observadas en la [figura 4.11 \(a–c\)](#). Las partículas obtenidas son de tamaño nanométrico y comparables a las obtenidas por métodos químicos [6, 8, 17]. Las muestras *sub*–estequiométricas, [figura 4.11 \(a\)](#), presentan los tamaños de partículas primarias más pequeños, encontrándose la mayoría de las partículas primarias fuertemente aglomeradas. Un aumento de la presencia de alcalinos en la composición se traduce en un aumento del tamaño de partícula. En la muestra estequiométrica, las partículas son de morfología más esférica coexistiendo con partículas muy pequeñas y restos de fase aparentemente amorfa entre dichas partículas. Los tamaños de partícula para dicha composición se sitúan en el entorno de los 100–150 nm, [figura](#)

4.11 (b). Por último los polvos de composición *sobre*-estequiométrica corresponde claramente con partículas de morfología laminar con presencia de lados rectos [Fig. 4.11 (c)].

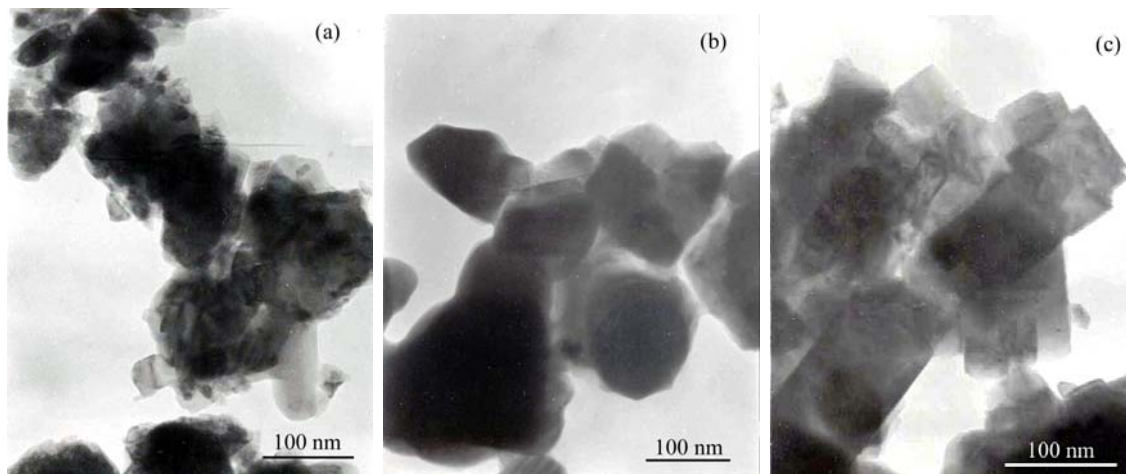


Figura.4.11 Micrografías MET de los polvos de $K_{0.44+x}NL-NTS$ calcinados 700 °C durante 2 h
(a) $x = -0.06$ (b) $x = 0.00$ y (c) $x = 0.04$.

La medida de superficie específica BET muestra valores comprendidos entre 9.7 m²/g y 9.5 m²/g, para los polvos de composición *sub*-estequiométrica y *sobre*-estequiométrica respectivamente. Este valor de S_E , para la composición *sobre*-estequiométrica, descarta que la presencia de carbonatos sea el origen de la menor superficie específica observada para las muestras estequiométricas a 500 °C, atribuyéndose entonces a la existencia de parte de los óxidos de partida sin reaccionar.

4.2.4 Caracterización estructural: DRX y Espectroscopia Raman.

La figura 4.12 (a) muestra los espectros de difracción de rayos X de los polvos calcinados de $K_{0.44+x}NL-NTS$.

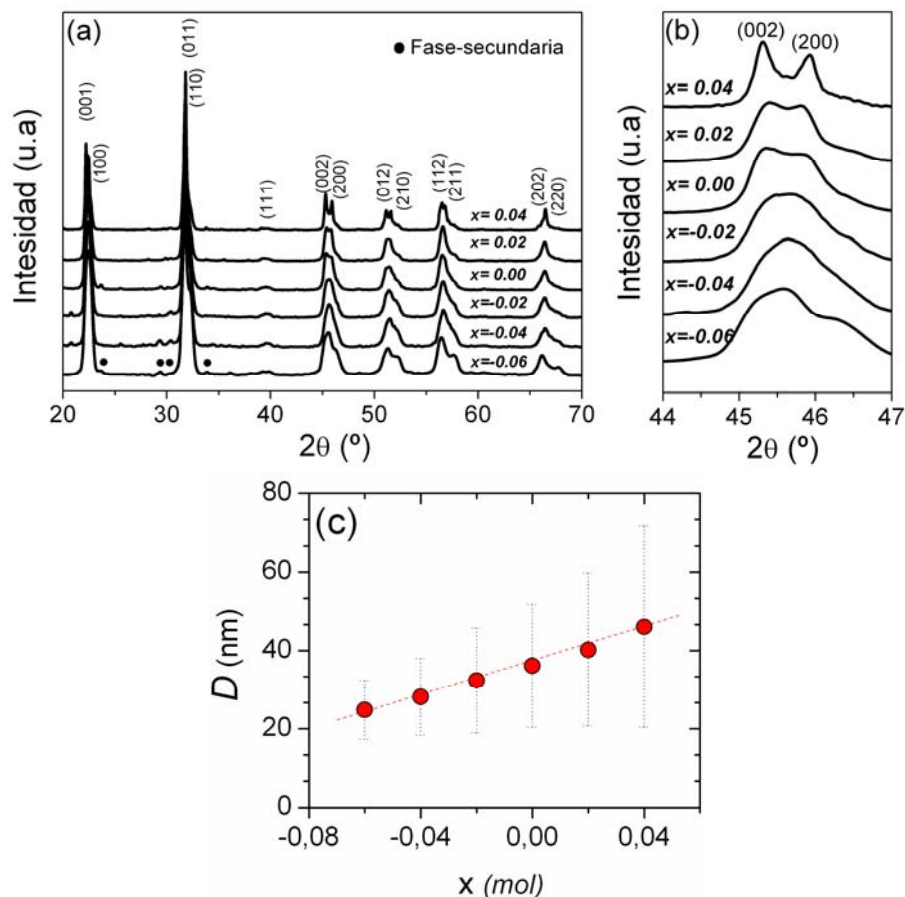


Figura.4.12 (a) Espectros de difracción de rayos X de los polvos de $K_{0.44+x}NL-NTS$ calcinados a 700 °C durante 2 h. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47 ° (c) Evolución del tamaño de cristalito, D , en función de la composición.

Las muestras presentan una estructura tipo perovskita, con coexistencia de fases tetragonal y ortorrómbica. En las muestras de composición *sub*–estequiométricas, $-0.06 \leq x \leq -0.02$, aparece una fase secundaria en forma de trazas que puede ser asignada a Ta_2O_5 . La composición *sub*–estequiométrica posee un exceso de cationes B formadores de la estructura perovskita y la presencia de trazas de Ta_2O_5 sin reaccionar, indica que la formación de solución sólida no se ha completado debido a la baja reactividad del Ta_2O_5 frente al Nb_2O_5 [22]. En la figura 4.12 (b) se muestran en detalle los picos (002) y (200) de la perovskita, se observa como

las composiciones *sub*-estequiométricas presentan picos ensanchados debido al tamaño nanométrico de las partículas. Con el incremento en el contenido en potasio los picos de difracción evolucionan con un estrechamiento y definición de los mismos que se puede asociar al aumento en el tamaño de cristalito. Asimismo la coexistencia de fase parece que evoluciona hacia una simetría ortorrómbica con el aumento en el contenido de potasio.

La figura 4.12 (b) muestra la evolución del tamaño de cristalito usando la ecuación de Scherrer en función de la composición. Los tamaños de cristalito calculados variaron en el rango entre 25 ± 7 y 47 ± 20 nm. La tendencia observada está en concordancia con la tendencia observada por MET, aunque, como se expuso en el apartado anterior los valores extrapolados de los difractogramas muestran tamaños de partícula inferiores a los observados por MET.

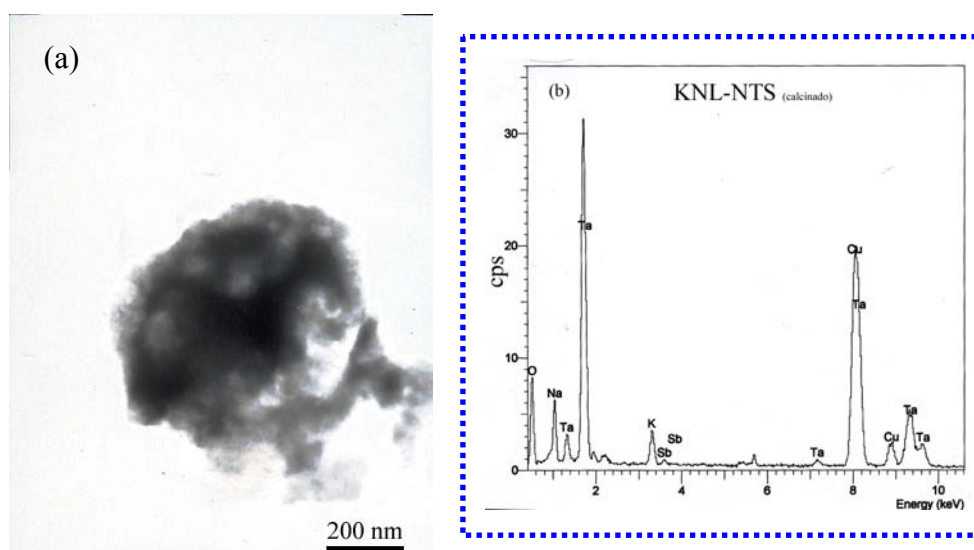


Figura.4.13 (a) Micrografía MET y **(b)** análisis EDS de una partícula de $K_{0.44}NL-NTS$ tratada térmicamente a $700\text{ }^{\circ}\text{C}-2\text{ h}$.

La diferente reactividad entre el Nb_2O_5 y el Ta_2O_5 observada por DRX se pudo corroborar mediante el análisis EDS de las partículas $\text{K}_{0.44}\text{NL-NTS}$ calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$. En la figura 4.13 (b) se muestra el análisis EDS de una partícula rica en Ta^{5+} observada por MET, Fig 4.13 (a). El microanálisis EDS revela que la partícula presenta altos contenidos de Ta_2O_5 , aunque la observación de este tipo de partículas no es generalizada su presencia produce que existan heterogeneidades composicionales.

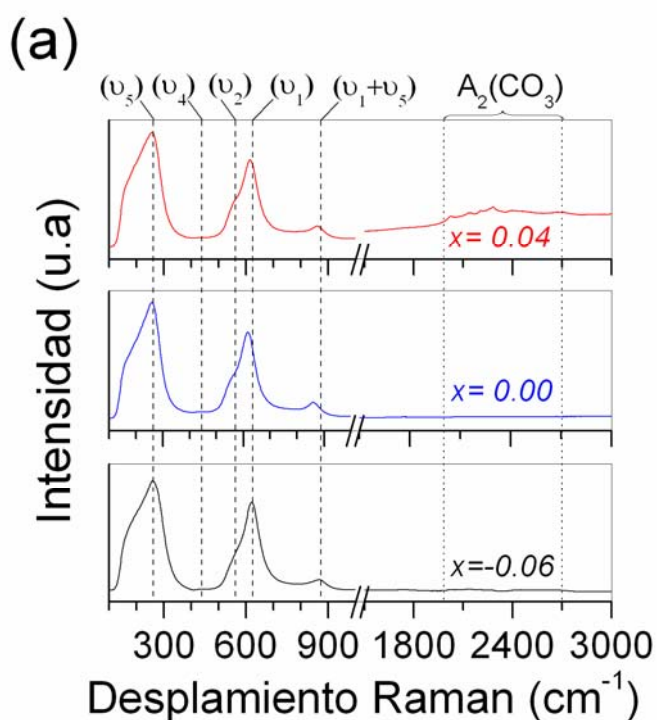


Figura.4.14 Espectros de Raman de los polvos de $\text{K}_{0.44+x}\text{NL-NTS}$ calcinados.

La espectroscopia Raman confirma la formación de la estructura perovskita en las distintas estequiometrías, Fig. 4.14, los principales modos de vibración de la perovskita fueron descritos en el apartado 4.1.4. Para la composición *sobre*-estequiométrica se observa la presencia de bandas en la región de altos números de onda, las cuales pueden ser asignadas a la presencia de carbonatos residuales sin descomponer. Asimismo no hay que excluir de la

discusión el hecho de que el enlace O–H del H₂O aparece cercano a los 2650 cm⁻¹ y que puede eventualmente solaparse con las bandas del bicarbonato [23].

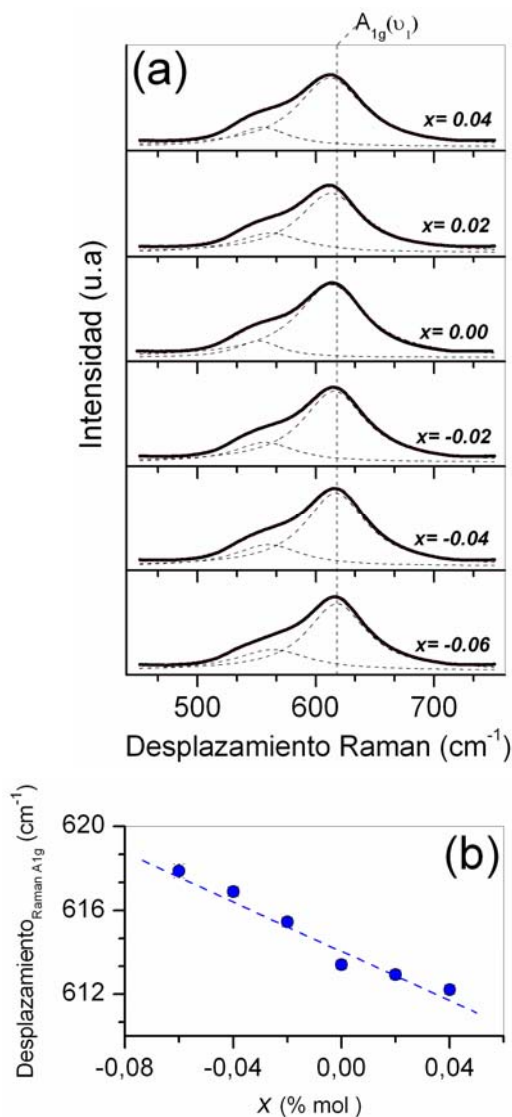


Figura.4.15 (a) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 440 y 760 cm⁻¹ en función de la composición. Las curvas Lorentzian (---) representan los modos de vibración Raman $E_g(\nu_2)$ y $A_{1g}(\nu_1)$. (b) Evolución de la banda A_{1g} en función de la composición.

La región del espectro Raman entre los 450 cm⁻¹ y los 750 cm⁻¹ se representa en la figura 4.15 (a), donde se recogen los modos de vibración Raman $E_g(\nu_2)$ y $A_{1g}(\nu_1)$. Se puede

observar que el modo $A_{1g} (\nu_1)$ se desplaza hacia frecuencias menores para las muestras sobreestequiométricas, Fig. 4.15 (b). La disminución en el desplazamiento Raman supone un alargamiento en el enlace entre los cationes B^{5+} y sus oxígenos coordinados en el octaedro BO_6 de la perovskita [15]. Esta evolución estaría indicando que las distancias de enlace B–O del octaedro de perovskita se incrementen con la adicción de K_2CO_3 y, por lo tanto, la distorsión de la celda cristalina sería menor [15].

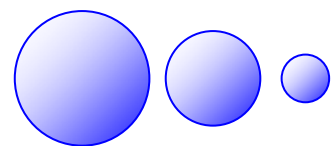
Bibliografía.

- [1] T. Rojac, M. Kosec, P. Šegedin, B. Malič, J. Holc. “*The formation of a carbonato complex during the mechanochemical treatment of a $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ mixture*” *Solid State Ionics* **177**, 2987–2995 (2006)
- [2] P. K. Heda, D. Dollimore, K. S. Alexander, D. Chen, E. Law, P. Bicknell, “*A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate*” *Thermochim. Acta* **255**, 255-272 (1995).
- [3] M. J. Harris, E. K. H. Salje, “*The incommensurate phase of sodium carbonate: an infrared absorption study*”, *J. Phys. Cond. Matter*, **4**, 4399-4408 (1992).
- [4] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, “*Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics*”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182905 (2005)
- [5] R. Zuo, J. Rodel, R. Chen, L. Li, “*Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics*”, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2010–2015 (2006)
- [6] Anirban Chowdhury, Jonathan Bould, Yifan Zhang, Craig James and Steven J. Milne, “*Nano-powders of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ made by a sol–gel method*”, *J Nanopart Res.* DOI 10.1007/s11051-009-9595-0.
- [7] George Socrates, “*Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.*” John Wiley & Sons, Second Edition, (1994)
- [8] C. Wang, Y. Hou, H. Ge, M. Zhu, H. Wang and H. Yan, “*Sol-gel and characterization of lead-free LNKN nanocrystalline powder*”, *Journal of Crystal Growth* **310**, 4635-4639 (2008).
- [9] John. R. McLaughlin, “*Bead Size and mill efficiency*”, *Ceramic Industry*, 34-40, (1999).
- [10] Yuhua Zhen and Ping-Feng Li. “*Normal Sintering of (K,Na)NbO₃-Based Ceramics: Influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties*”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [12] 3669-3675 (2006).
- [11] E. Vela, M. Peiteado, F. García, A. C. Caballero, J. F. Fernández, “*Sintering behaviour of steatite materials with barium carbonates flux*”. *Ceram. International.*, **33**, 1325-1329 (2007).
- [12] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J. F. Fernandez, “*Sintering and Properties of lead-free (K,NaLi)(Nb,Ta,Sb)O₃ Ceramics*”. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4125-4129 (2007).
- [13] A. Guinier, “*Théorie et technique de la Radiocristallographie*”, Editorial Dunod Paris (1964)
- [14] F. Rubio-Marcos, A. Quesada, M. A. García, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, M. S. Martín-Gonzalez, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández., “*Some clues about the interphase reaction between ZnO and MnO₂ oxides*”, *Journal of Solid State Chemistry.* **182**, 1211-1216 (2009).
- [15] K. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo and H. Ohsato, “*Raman Scattering Study of Piezoelectric ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--LiNbO}_3$ Ceramics)*”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7064-7067 (2005).

- [16] Y. Du, M. S. Zhang, J. Hong, Y. Shen, Q. Chen and Z. Yin, “*Structural and optical properties of nanophase zinc oxide*” Appl Phys. A. **76**, 171-176 (2003).
- [17] Christian Pithan, Yosuke Shiratori, Jürgen Dornseiffer, Franz-Hubert Haegel, Arnaud Magrez and Rainer Waser, “*Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ powders*”, Journal of Crystal Growth. **280**, 191-200 (2005).
- [18] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo and S. Hirano, “*Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na) $(NbTa)O_3$ Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 1190-1196 (2005).
- [19] M. Kosec and D. Kolar, “*On activated sintering and electrical properties of $NaKNbO_3$* ”, Mat. Res. Bull. **50**, 335-340 (1975).
- [20] K. Min-Soo, L. Dae-Su, P. Eon-Cheol, J. Soon-Jong and S. Jae-Sung, “*Effect of Na_2O additions on the sinterability and piezoelectric properties of lead-free $95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -5LiTaO₃ Ceramics*” J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 4121-4124 (2007).
- [21] K. Min-Soo, J. Soon-Jong, and S. Jae-Sung, “*Microstructures and Piezoelectric Properties in the Li_2O -Excess $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -0.05LiTaO₃ Ceramics*” J. Am. Ceram. Soc., **90** [10] 3338-3640 (2007).
- [22] M. N. Palatnikov, N. V. Sidorov, and V. T. Kalinnikov, “*Solid-State Reactions in the System Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Nb_2O_5* ”. Inorganic Materials, **44**, 750–755 (2008).
- [23] A. R. Davis and B. G. Oliver, “*A Vibrational- Spectroscopic Study of the Species Present in CO_2 - H_2O System*”, Journal solution Chemistry, **1**, 4, 329-339 (1974).

Capítulo 5

Microestructura, estructura y propiedades dieléctricas de piezocerámicas
KNL-NTS



5.1 Estudio de la composición *sub-estequiométrica*: $K_{0.38}NL-NTS$.

La [figura 5.1](#) muestra la variación de la densidad aparente para las cerámicas $K_{0.38}NL-NTS$ en función de la temperatura de sinterización para un tiempo de sinterización de 2 horas. La densidad de las cerámicas aumenta con la temperatura de sinterización desde 4.45 ± 0.02 g/cm³ hasta 4.63 ± 0.01 g/cm³, para temperaturas de sinterización de 1075 °C y 1125 °C, respectivamente. Para temperaturas > 1125 °C la densidad decae progresivamente hasta un valor de 4.35 ± 0.02 g/cm³, asociado con un proceso de pérdida de peso relacionado con la volatilización de elementos alcalinos de la estructura, que reduce la estabilidad de los niobatos de sodio-potasio (KNN), a esas temperaturas [\[1, 2, 3, 4\]](#).

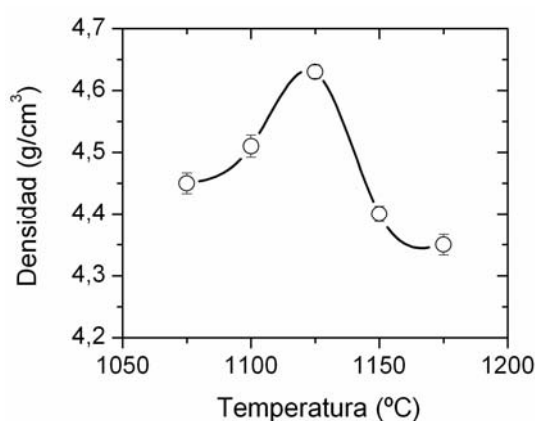


Figura.5.1 (a) Densidad de las cerámicas $K_{0.38}NL-NTS$ en función de la temperatura de sinterización para un palier de parada de 2 h.

A la temperatura de máxima densificación se estudió el efecto de diferentes tiempos comprendidos entre 1 y 16 h. La [figura 5.2](#) muestra la densidad aparente de las cerámicas $K_{0.38}NL-NTS$ en función del tiempo de sinterización a 1125 °C. Al aumentar el tiempo de sinterización, la densidad aparente se incrementa ligeramente hasta 4.69 ± 0.01 g/cm³, siendo el ~ 99 % de la densidad teórica, 4.70 ± 0.01 g/cm³.

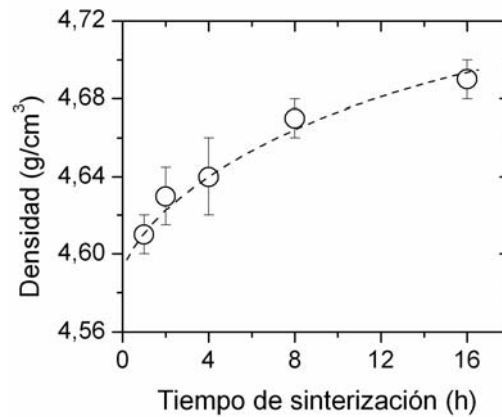


Figura.5.2 (a) Densidad de las cerámicas K_{0.38}NL-NTS en función del tiempo de sinterización a 1125°C.

5.1.1 Evolución microestructural.

Las micrografías, MEB-EC de las muestras sinterizadas a 1125 °C a diferentes tiempos, muestran la morfología típica de los sistemas basados en el KNN, que consiste en granos cuboidales con superficies texturadas [Figuras 5.3 (a-e)] con una distribución de granos de tipo bimodal, Fig.5.4 (a-b). Esta distribución puede deconvolucionarse como la suma de dos funciones Gaussianas (---), centradas para los granos pequeños en 0.75 y 1.22 μm y para los granos grandes en 1.47 y 2.17 μm , para tiempos de sinterización de 1 y 16 h, respectivamente. La distribución de tamaños de grano con el tiempo de sinterización a 1125 °C evolucionó hacia una mayor homogeneidad con un incremento en el porcentaje de granos grandes. El tamaño medio de grano creció ligeramente desde $1.36 \pm 0.80 \mu\text{m}$ hasta $1.70 \pm 1.04 \mu\text{m}$ con el tiempo de sinterización, Fig. 5.4 (c) observándose una mayor tasa de crecimiento para la fracción de granos de menor tamaño (~ 70 %) frente a el crecimiento de la distribución de granos de mayor tamaño (~ 50 %). Este hecho está relacionado con la dificultad de la movilidad de los bordes de grano debido a su baja curvatura. El error en la determinación del tamaño medio de grano es el

correspondiente a la desviación estándar del tamaño medio de grano, debido a que estas microestructuras presentan una distribución bimodal. Los bordes de grano tienden a ser rectos y pueden por tanto iniciar procesos de sinterización en presencia de una fase líquida de bajo volumen porcentual y encontrarse en un estado de sinterización [4].

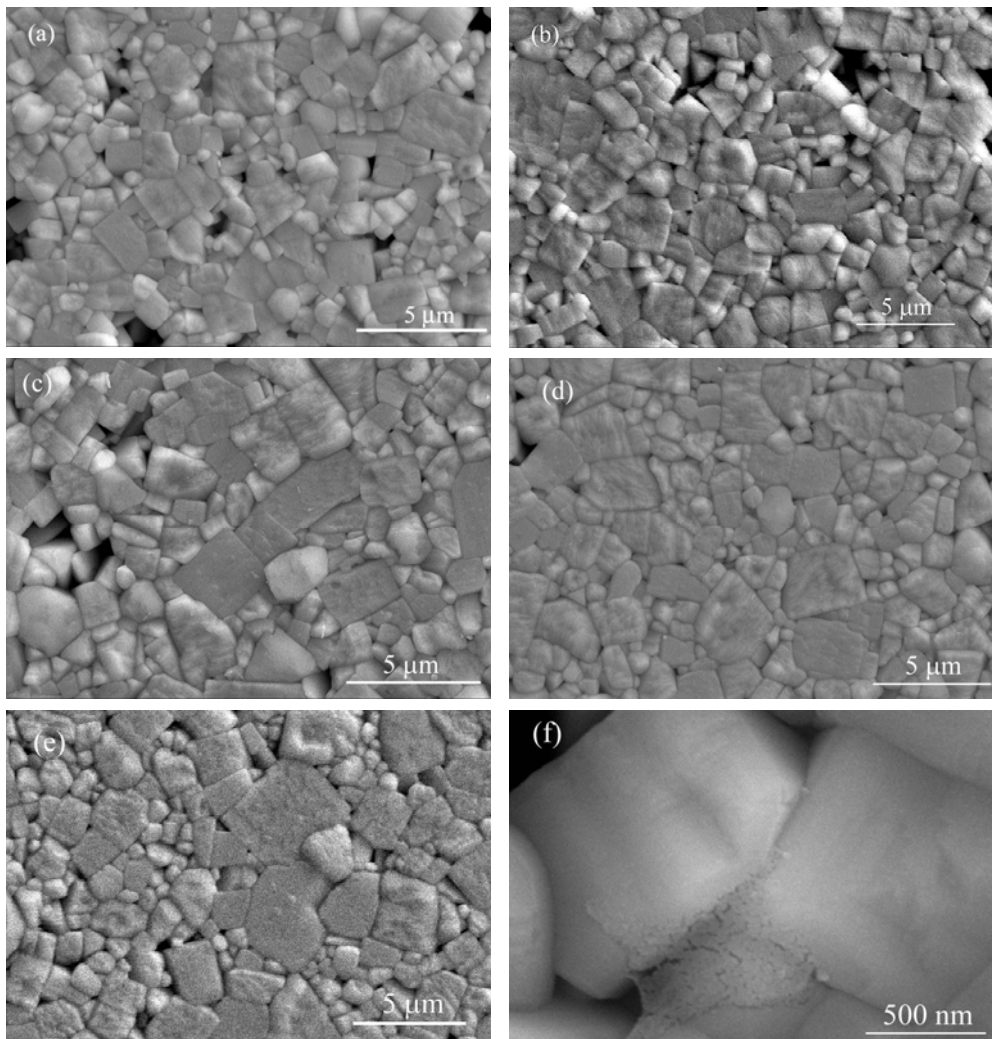


Figura.5.3 Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas $K_{0.38}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos de sinterización de (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h y (e) 16 h. La micrografía (f) muestra un detalle de la fase líquida transitoria para la muestra sinterizada a tiempos de 1 h.

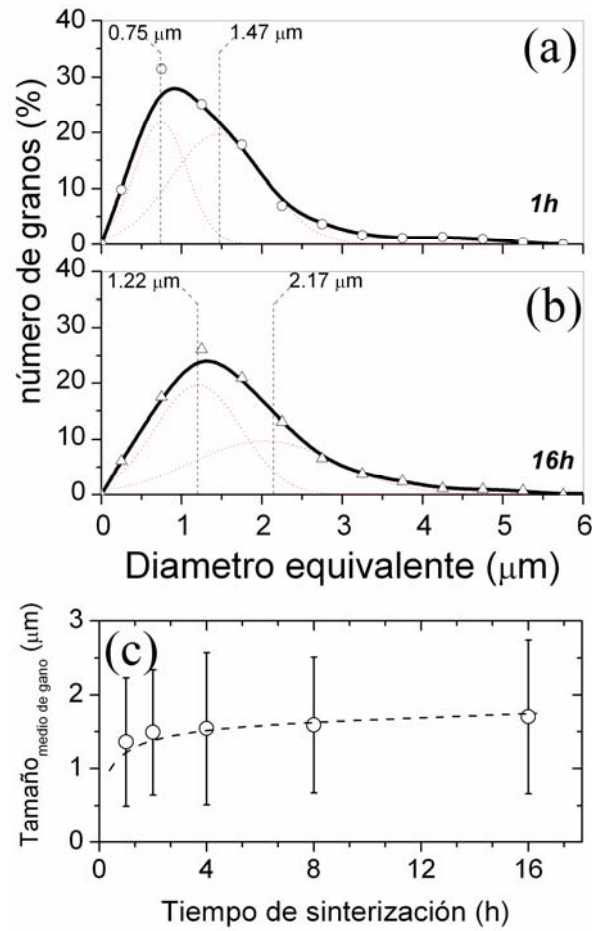


Figura.5.4 Distribución del tamaño de grano para las muestras sinterizadas a 1125 °C a (a) 1 h y (b) 16 h. Las curvas Gausianas (---) representan la distribución de granos finos y gruesos. (c) Evolución del tamaño medio de grano en función del tiempo de sinterización.

Se observó la existencia localizada de fase líquida sólo para tiempos de sinterización de 1 h, Fig. 5.3 (f), implicando que se trata de una fase líquida transitoria formada durante los inicios de la etapa de sinterización [5]. De acuerdo con el diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [6] el exceso de niobio forma una fase líquida a ~ 1058 °C que podría promover la densificación mediante la coalescencia de granos, mejorando la etapa de densificación como ha sido previamente descrito en la literatura [1, 7].

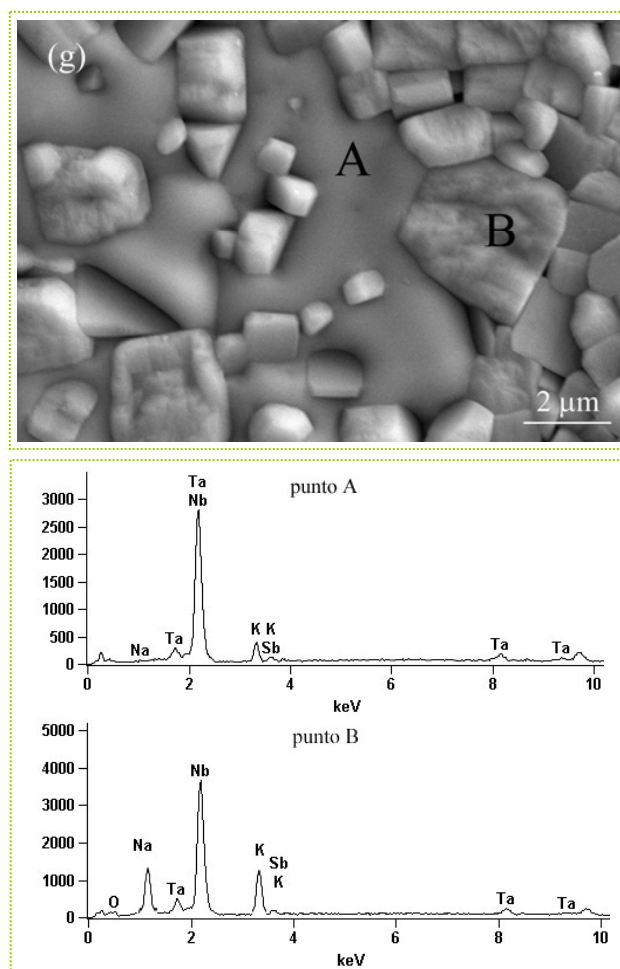


Figura.5.5 Micrografías del $K_{0.38}NL-NTS$ sinterizado a 1125 °C durante 2 h, con presencia de fase secundaria. Además se muestran los EDS de cada uno de los puntos marcados en la micrografía.

Se ha detectado la existencia de una fase secundaria con morfología y tamaño diferente a los granos característicos de KNL-NTS, Fig. 5.5, que se caracteriza por encontrarse embebida entre dichos granos y presentar granos de $K_{0.38}NL-NTS$ de menor tamaño atrapados en su interior. Ese aspecto indicaría una formación de fase líquida que reacciona con los granos hasta saturarse y cristalizar. El análisis del Espectro de Energía Dispersada de Rayos X (EDS) revela que el porcentaje atómico de los elementos varía dentro de las diferentes regiones del grano, donde el punto A de la figura 5.5 representa la fase secundaria y el punto B los KNL-NTS.

Tabla. 5.1 Composición de los puntos mostrados en la figura 5.5 derivada del análisis EDS.

	O	Na	K	Li	Nb	Ta	Sb	Na/K
A	64.00	6.57	6.43	—	19.64	2.42	0.94	1.02
B	68.64	0.22	4.35	—	22.61	3.55	0.64	0.06
KNL–NTS <small>composición nominal</small>	60	10.40	8.80	—	17.20	2.00	0.80	1.18

La [Tabla 5.1](#) muestra el porcentaje atómico de las composiciones medidas por EDS en la muestra sinterizada a 1125 °C–2 h en las regiones marcadas de la [figura 5.5](#). Los resultados evidencian diferencias composicionales entre las diferentes regiones seleccionadas. La región **B**, granos de la matriz, tiene una relación Na/K de ~ 1.02 , valor similar a la relación esperada de 1.18. La fase secundaria, región **A** de la [figura 5.5](#), muestra una relación Na/K de 0.06, siendo mucho menor que la relación nominal. Este tipo de granos relacionados con la fase secundaria ha sido observado para todos los tiempos de sinterización, aunque con el aumento en el tiempo de sinterización su presencia disminuye.

Como se observó en la [figura 5.1](#) la densidad de estas cerámicas disminuye con el aumento de la temperatura de sinterización este fenómeno puede ser explicado por un proceso de descomposición del sistema. En la [figura 5.6 \(a\), \(b\) y \(c\)](#) se muestran las micrografías obtenidas por microscopía óptica de luz reflejada, MOLR, de las cerámicas *sub-*estequiométricas sinterizadas a 1125, 1150 y 1175 °C, respectivamente.

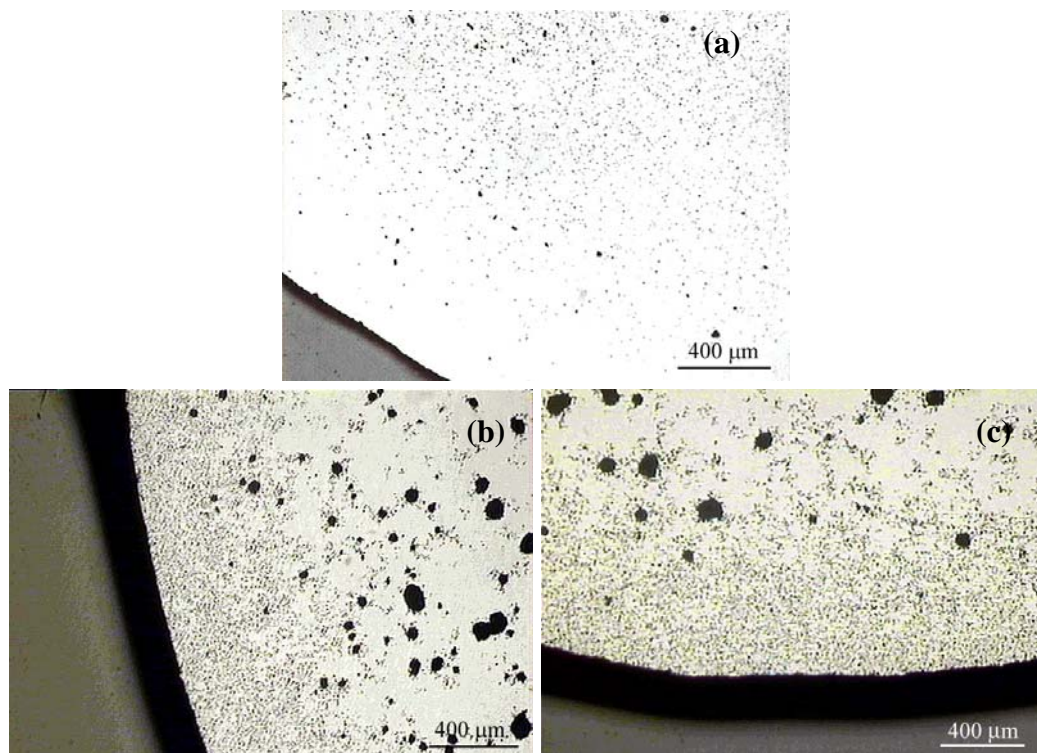


Figura.5.6 Micrografías; MOLR, de las superficies pulidas de las cerámicas $K_{0.38}NL-NTS$ sinterizadas a (a) 1125 °C, (b) 1150 °C y 1175 °C.

Las cerámicas, sinterizadas a 1150 y 1175 °C, Fig. 5.6 (b–c), se caracterizan por presentar una zona de descomposición preferencial en las proximidades del borde de la muestra que es de ~ 450 μm para la muestra sinterizada a 1150 °C, Fig. 5.6 (b), y aumenta hasta ~ 750 μm para la cerámica sinterizada a 1175 °C, Fig. 5.6 (c). Esta zona de descomposición exhibe una elevada microporosidad generada por la descomposición y volatilización de los elementos constituyentes del sistema durante el proceso de sinterización y favorecida por tratarse de la zona externa de la probeta. Además de la presencia de una elevada porosidad, en la exterior, el interior de la muestras presenta poros de gran tamaño ~ 100 μm, responsables de la disminución de la densidad de estas cerámicas. A modo de comparación en la figura 5.6 (a) se ha incluido la muestra sinterizada a 1125 °C, que lejos de presentar una zona de descomposición en el borde

de la muestra posee un aspecto de mayor densificación y posee microporosidad en el interior de la probeta.

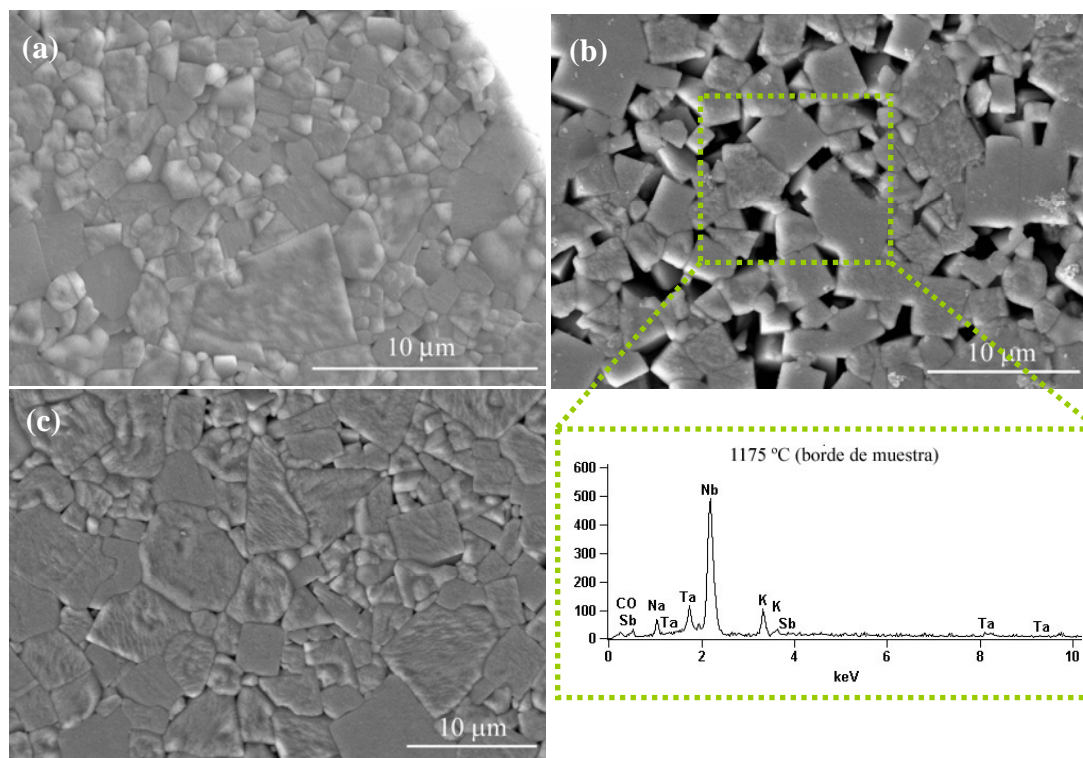


Figura.5.7 Micrografías de la zona del borde de la muestra $K_{0.38}NL-NTS$ sinterizadas sinterizada a (a) 1125 °C–2 h y (b) 1175 °C–2 h, asimismo se adjunta el análisis EDS de la muestra sinterizada a 1175 °C. (c) Micrografía del interior de la muestra $K_{0.38}NL-NTS$ sinterizadas sinterizada a 1175 °C.

Tabla. 5.2 Composición de región mostrada en la figura 5.7 (b) derivada del análisis EDS.

	O	Na	K	Li	Nb	Ta	Sb	Na/K
A	65.90	4.13	5.29	—	20.79	3.38	0.51	0.77

La [figuras 5.7 \(a\) y \(b\)](#) muestran en detalle la microestructura del borde de las muestras *sub*-estequiométricas sinterizadas a 1125 y 1175 °C, respectivamente. Las cerámicas

sinterizadas a 1125 °C muestran en esta zona un crecimiento de grano similar al del interior de la muestra observada en la [Fig. 5.3 \(e\)](#), aunque la población de granos grandes es ligeramente superior. Por el contrario en la zona de borde de la muestra sinterizada a 1175 °C, se observa en detalle la existencia de la porosidad debida a la descomposición y volatilización de los elementos constituyentes del sistema la morfología de los granos presenta bordes extremadamente rectos y superficies de grano menos texturadas. La [Tabla 5.2](#) muestra el porcentaje atómico de las composiciones medidas por EDS en la cerámica sinterizada a 1175 °C–2 h en las regiones marcadas de la [figura 5.7 \(b\)](#). Los resultados evidencian una pérdida de alcalinos debidos a los fenómenos de volatilización, con una relación Na/K alrededor de 0.77 valor netamente inferior al observado para las muestras sinterizadas a 1125 °C–2 h, [Tabla. 5.1](#) región A. Además de la [tabla 5.2](#) se deduce que las volatilizaciones de Na⁺ son más relevantes que las de K⁺, mostrando porcentajes atómicos de Na⁺ inferiores a los K⁺. La tasa de pérdida de sodio de la muestra sinterizada a 1175 °C con respecto a la sinterizada a 1125 °C es ~ 37 % mientras que la potasio es ~ 17 %, resultados que corroborarían la volatilización preferencial del sodio con respecto del potasio.

El interior de la muestra sinterizada a 1175 °C se muestra en la [figura 5.7. \(c\)](#) la cual exhibe un aumento en el tamaño de grano superior al de las cerámicas *sub*-estequiométricas sinterizadas a 1125 °C. Aunque presenta una buena microestructura la presencia generalizada de porosidad con tamaños de ~ 50–100 µm para 1150 °C 2h, [figura 5.8 \(a\)](#), y de 50–150 µm para 1175 °C 2 h, [figura 5.8 \(a\)](#), indica que la formación de dichos poros se debe a la volatilización de alcalinos en el interior de la muestra. Con el aumento de la temperatura de sinterización estos poros ven aumentado su tamaño y se produce la interconexión entre los mismos favoreciendo la coalescencia de la porosidad.

La zona del interior de los poros, Fig. 5.8 (c-d) se caracteriza por un crecimiento de grano con morfología cúbica y superficies poco texturadas. Se debe destacar que las micrografías se realizan sobre muestras atacadas térmicamente y en las que el efecto de recrystalización en superficie es inevitable. Este efecto parece ser más acusado en las zonas de descomposición en las que se observa la presencia de estos granos cúbicos que sobresalen de la superficie de la microestructura.

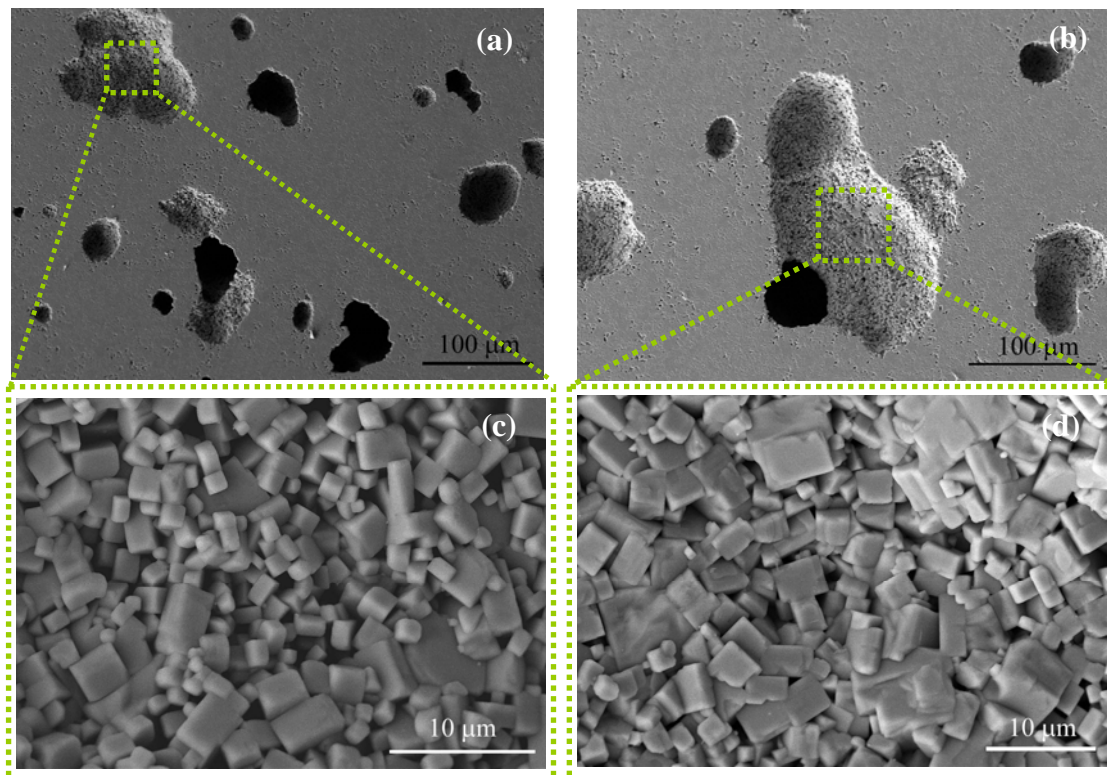


Figura.5.8 Micrográficas, MEB-EC, de las cerámicas $K_{0.38}NL-NTS$ donde se observan las vacuolas para las muestras sinterizadas a (a) 1150 y (c) 1175 °C a tiempos de 2h. Micrografías del interior de las vacuolas para las muestras sinterizadas a (c) 1150 y (d) 1175 °C a tiempos de 2 h.

5.1.2 Evolución estructural.

La [figura 5.9 \(a\)](#) representa los espectros de difracción de rayos X de las cerámicas a distintos tiempos de sinterización a la temperatura de 1125 °C. Los difractogramas revelan que la estructura cristalina mayoritaria se indexa con a una estructura de tipo perovskita y aparece una fase minoritaria ó secundaria que puede ser asignada a $K_3LiNb_6O_{17}$, *TTB* (PDF#36-0533). Esta fase secundaria posee una estructura tipo bronce de wolframio [\[4\]](#). Esta fase secundaria está siempre presente y disminuye en porcentaje con el aumento en el tiempo de sinterización, [Fig. 5.9 \(c\)](#). De esta forma, la difracción de rayos X corrobora la existencia de la fase secundaria observada con anterioridad por MEB ([Fig. 5.5](#)) y su correspondiente EDS donde se observó una fase rica en K^+ . Un examen en detalle de los picos en el rango 44–47 °, 2θ , revela la coexistencia de fases tetragonal y ortorrómbica, [figura 5.9 \(b\)](#). Empleando los picos (002) y (200) de la fase tetragonal se puede establecer la relación de intensidades de los dos picos de difracción característicos $I_{(002)}/I_{(200)}$, [figura 5.9 \(c\)](#), que presentan una clara evolución del sistema hacia una relación tetragonal ideal de 0.50. Este cambio estructural puede ser debido a dos factores: (i) La coexistencia inicial de dos polimorfos con diferentes simetrías que pueden ser asignados respectivamente, a simetrías ortorrómbicas y tetragonales, como ya se ha descrito para el sistema KNN–LiTaO₃. [\[8\]](#) Dado que estas dos simetrías son difíciles de separar, los parámetros de red se refinaron en primera aproximación utilizando el grupo puntual de simetría tetragonal P4mm. (ii) La presencia de una fase secundaria, en este caso una fase tetragonal de tipo bronce de wolframio. El aumento de la densidad con el tiempo de sinterización puede correlacionarse con la menor presencia de fase secundaria, $K_3LiNb_6O_{17}$, que posee una densidad teórica menor ($\sim 4.38 \text{ g/cm}^3$) que la fase perovskita ($4.670 \pm 0.004 \text{ g/cm}^3$) sin embargo ya se ha determinado que la aparición de porosidad es la causa dominante en la disminución de la

densidad. La proporción de fase secundaria disminuye linealmente con el tiempo de sinterización así como la fase perovskita evoluciona hacia un mayor contenido de fase tetragonal, Fig. 5.9 (c). Este fenómeno parece correlacionarse con un mayor contenido de Li^+ de la fase TTB que al incorporarse a la fase perovskita, favorece la distorsión tetragonal de la estructura debido al menor radio iónico del litio [9,10].

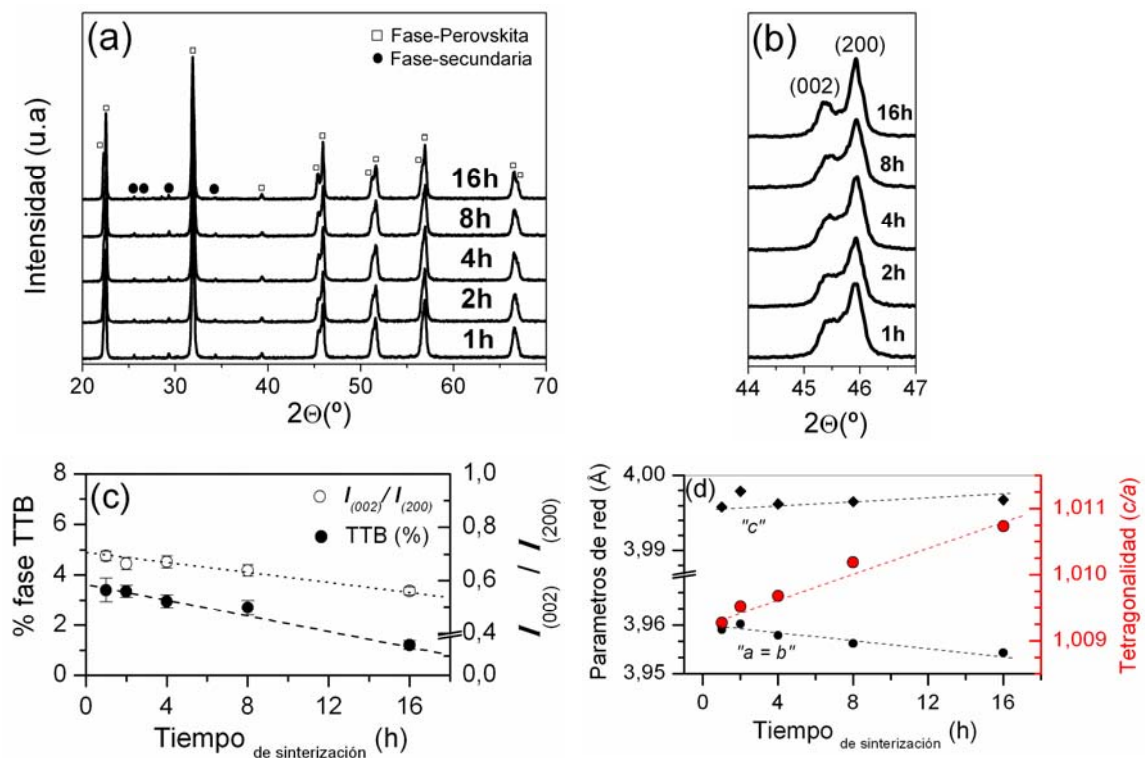


Figura.5.9 (a) Espectros de DRX de las cerámicas de $\text{K}_{0.38}\text{NL-NTS}$ a distintos tiempos de sinterización. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° . (c) Evolución del % de fase secundaria de bronce de wolframio, *TTB*, y relación de intensidades de los picos de difracción (002) y (200), $I_{(002)}/I_{(200)}$, en función del tiempo de sinterización. (d) Evolución de los parámetros de red y la tetragonalidad de la fase perovskita con el tiempo de sinterización.

La figura 5.9 (d) muestra la evolución de los parámetros de red y la relación de tetragonalidad (c/a) en función del tiempo de sinterización. Con respecto a los parámetros de red se puede observar como el parámetro a disminuye, mientras que c aumenta ligeramente con el tiempo de sinterización. Este comportamiento produce un incremento de la relación de tetragonalidad, c/a [ver Fig. 5.9 (d)]. Este cambio en la tetragonalidad está íntimamente relacionado con el aumento de la distorsión tetragonal en la estructura cristalina de la perovskita, confirmando así el efecto de la incorporación del Li^+ en la estructura perovskita.

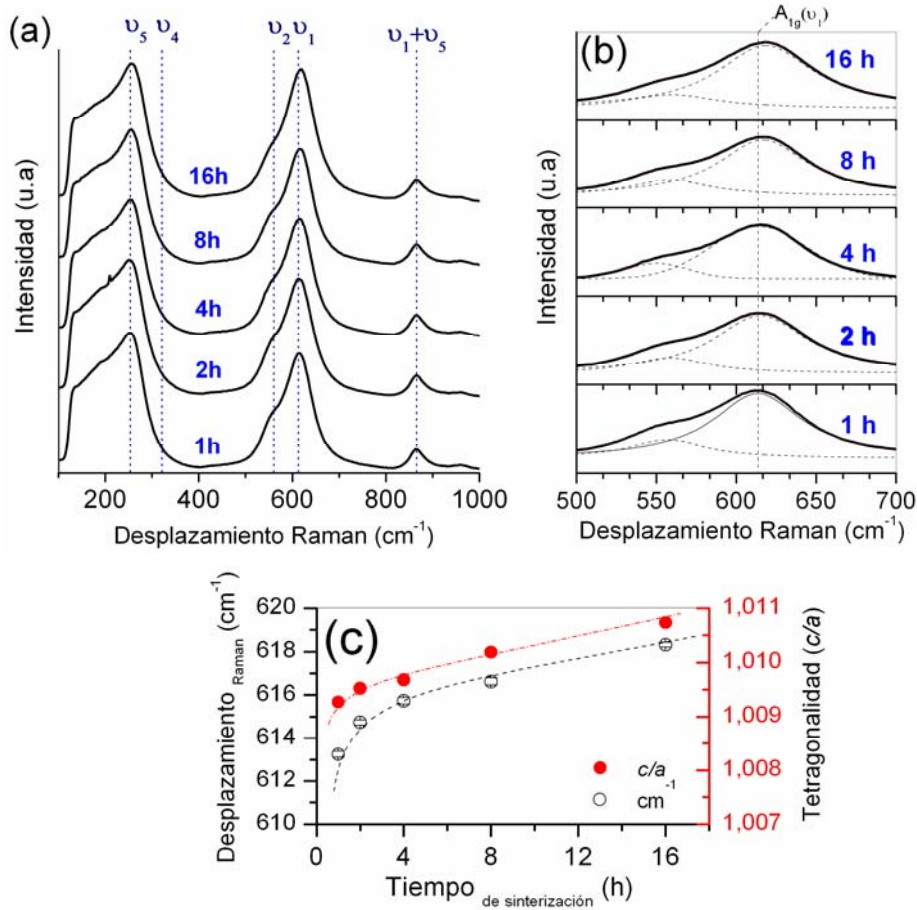


Figura.5.10 (a) Espectros Raman de las cerámicas de $\text{K}_{0.38}\text{NL-NTS}$ sinterizadas a 1125°C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 500 y 700 cm^{-1} de las cerámicas $\text{K}_{0.38}\text{NL-NTS}$. Las curvas Lorentzianas (---) representan los modos de vibración Raman E_g (ν_2) y A_{1g} (ν_1). (c) Evolución de la banda A_{1g} y la tetragonalidad (c/a) en función del tiempo de sinterización.

Los espectros Raman de las cerámicas de $K_{0.38}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C durante tiempos comprendidos entre 1 h y 16 h se muestran en la Fig. 5.10 (a). En general, se observan los principales modos de vibración del octaedro BO_6 de la perovskita [6, 8]. La región entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se representa en la figura 5.10 (b), observándose un desplazamiento del modo de vibración $A_{1g} (\nu_1)$ hacia mayores números de onda con el tiempo de sinterización, Fig. 5.10 (c). Este cambio se debe al incremento de la constante de fuerza del enlace provocado por un acortamiento en la distancia de enlace entre el catión B^{5+} y sus oxígenos coordinados en posición octaédrica [11]. De esta forma, la espectroscopía Raman confirma la evolución observada por DRX, ya que un aumento de la tetragonalidad provoca una mayor distorsión en la estructura perovskita y por lo tanto un acortamiento en la distancia de enlace, atribuida a la incorporación de Li^+ en la estructura perovskita [10]. Para evidenciar este efecto, se ha representado la tetragonalidad (c/a) y el desplazamiento Raman del modo de vibración A_{1g} frente al tiempo de sinterización, Fig. 5.10 (c). Se puede observar como el desplazamiento Raman de la banda A_{1g} y la relación de tetragonalidad (c/a) muestran la misma tendencia y aumentan con el tiempo de sinterización.

5.1.3 Propiedades eléctricas.

La constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas (100 kHz) en función de la temperatura para las diferentes muestras se representan en la figura 5.11 (a). Las curvas presentan dos transiciones: (i) la primera, cercana a la temperatura ambiente asociada a la fase de transición ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}), Fig. 5.11 (b), y (ii) la segunda a 270 ± 5 °C con un máximo de la constante dieléctrica relativa que corresponde a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica, con simetrías cristalinas tetragonal-cúbica, Fig. 5.11 (c). La

temperatura de Curie, T_c , determinada por el máximo de la constante dieléctrica se desplaza ligeramente hacia mayores temperaturas con el aumento del tiempo de sinterización, pero este incremento está dentro del rango de sensibilidad de la medida de T_c , $\sim 5^\circ\text{C}$, y por lo tanto es relativo (Fig. 5.11 (d)).

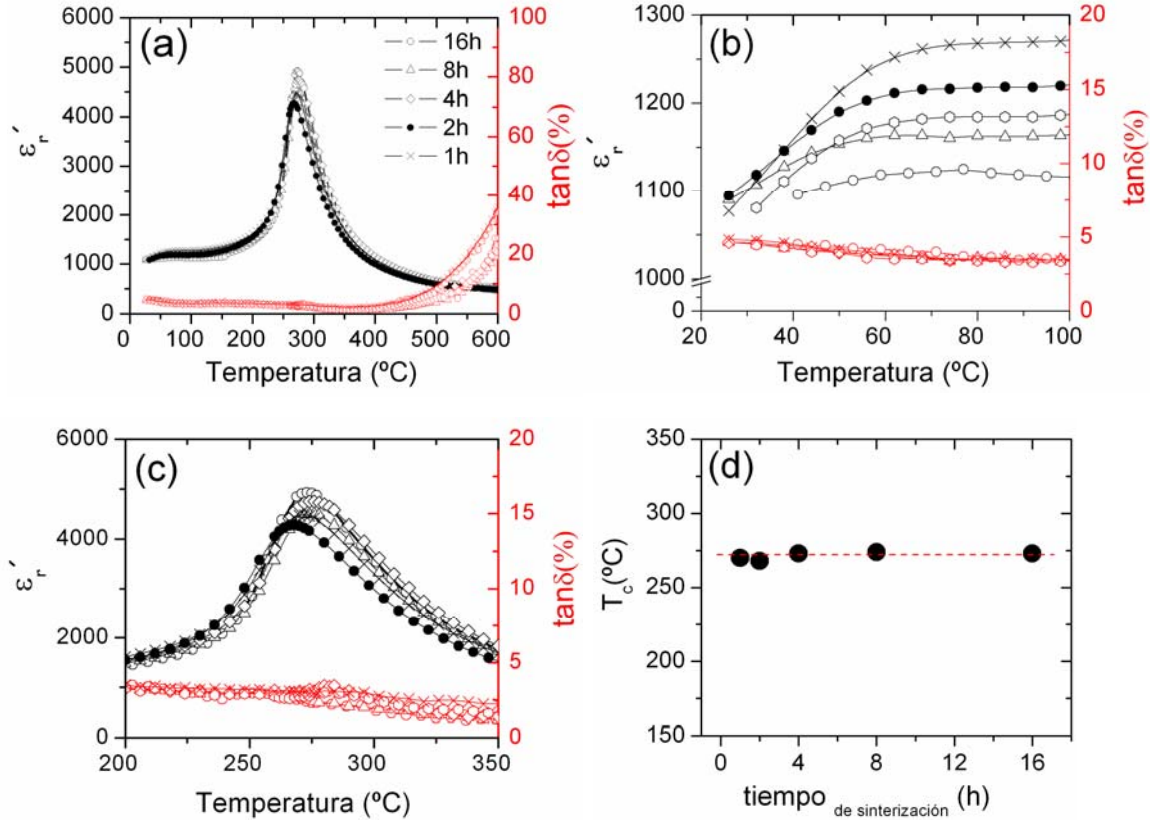


Figura.5.11 (a) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r') a 100 kHz con la temperatura, de las cerámicas de $K_{0.38}\text{NL-NTS}$ sinterizadas a 1125°C . (b) Ampliación de la transición T_{O-T} entre la fase ortorrómbica y la tetragonal. (c) Detalle de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (T_c) de las muestras $K_{0.38}\text{NL-NTS}$. (d) Evolución de la T_c en función del tiempo de sinterización.

La constante dieléctrica de un material ferroeléctrico cumple la ley de Curie-Weiss para $T > T_c$. Sin embargo, la constante dieléctrica de las cerámicas de $K_{0.38}\text{NL-NTS}$ se desvía de la ley de Curie-Weiss. Por ello, se define como relaxor un material ferroeléctrico si su transición

de fase ferro-paraeléctrica tiene lugar en un rango de temperatura (conocida como “región de Curie”), y si la respuesta dieléctrica presenta dispersión con la frecuencia, esto es, el máximo de constante dieléctrica ϵ'_m se reduce y se desplaza a temperaturas mayores al aumentar la frecuencia del campo eléctrico aplicado. La constante dieléctrica de las cerámicas de $K_{0.38}NL-NTS$ muestra una cierta dependencia con la frecuencia, [Fig. 5.12 \(a\)](#) y así, la difusividad de la fase de transición puede determinarse mediante la ley de Curie-Weiss modificada, $1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m = C^{-1}(T-T_m)^\gamma$ [\[12\]](#), donde el parámetro γ define la difusividad de la transición y su valor varía desde $\gamma = 2$ que se corresponde a un comportamiento relaxor hasta $\gamma = 1$ que se corresponde con una transición ferroeléctrica-paraeléctrica de tipo desplazativa [\[13\]](#). La [figura 5.12 \(b\)](#) muestra la representación del $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ frente a $\ln(T-T_m)$ para las cerámicas de $K_{0.38}NL-NTS$ sinterizadas a diferentes tiempos. Todas las muestras se ajustan relativamente bien con la ley de Curie-Weiss modificada. Los valores de γ se determinaron a partir de la pendiente de la recta y los resultados de γ en función del tiempo de sinterización se representan en la [figura 5.12 \(c\)](#). El valor calculado de γ para la muestra sinterizada a 1125 °C durante 1 h es de 1.53. Con el incremento en el tiempo de sinterización, la γ se reduce gradualmente [ver [figura 5.12 \(c\)](#)], alcanzado valores de 1.38 para la muestra sinterizada a 16 h, indicando que las muestras evolucionan desde un comportamiento ferroeléctrico de tipo más “relaxor” a un comportamiento de tipo más cercano a un material ferroeléctrico. La existencia de una transición de tipo relaxor puede relacionarse con la presencia de inhomogeneidades composicionales que forman grupos de cationes “clusters” de tamaño nanométrico ó nanoregiones y desorden local dentro de la estructura, fenómenos que han sido descrito en otros sistemas [\[14,15\]](#). Dada la complejidad del sistema en estudio que involucra 6 cationes metálicos diferentes, la existencia de nanoregiones o desorden local no es descartable en este sistema si bien no se ha determinado hasta la fecha.

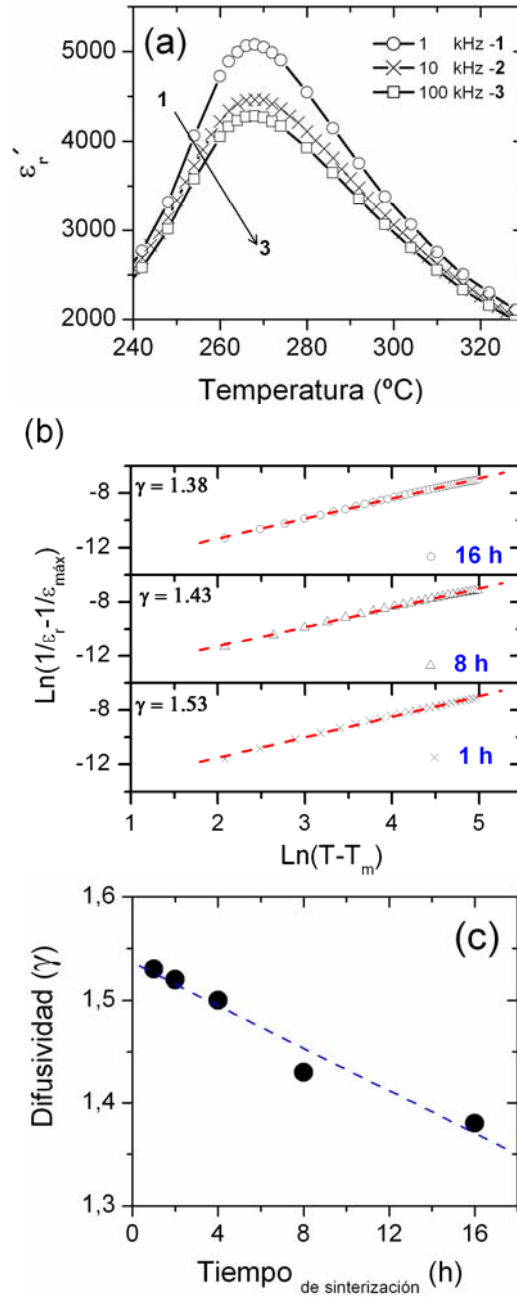


Figura.5.12 (a) Detalle de la dependencia de la Constante dieléctrica (ϵ_r) con la frecuencia de la muestra sinterizada a 1125 $^{\circ}\text{C}$ durante 2h. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\text{máx}})$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas sinterizadas a diferentes tiempos. Los símbolos denotan los datos experimentales, mientras que las líneas corresponden con el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss. (c) Evolución de la difusividad, γ , en función del tiempo de sinterización.

La transición ferro-paraeléctrica ha sido descrita en la literatura como una transición de fases entre una simetría cristalina tetragonal a una simetría cúbica [16], respectivamente. La aparición de esta transición de fase se confirma por espectroscopia Raman para la muestra de $K_{0.38}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C 16 h, Fig. 5.13 (a). Los espectros Raman en función de la temperatura fueron simulados ajustando los modos de vibración a una suma de funciones Lorentzianas. La información acerca de la anchura, intensidad, y desplazamiento Raman de los modos de vibración se extrae del ajuste de las curvas. La evolución de la anchura así como la del desplazamiento del modo de vibración A_{1g} se representa en función de la temperatura en la figura 5.13 (b).

La anchura ó FWHM y el desplazamiento Raman del modo A_{1g} (ν_1) (cm^{-1}) muestran una discontinuidad para ~ 270 °C debido a la transición de fase ferro-paraeléctrica. En general en sistemas basados en estructuras tipo perovskitas la fase paraeléctrica no exhibe modos activos Raman. La muestra en estudio presenta modos de vibración Raman activos para $T > T_c$ de forma similar a otras composiciones con estructura perovskita [8]. Este fenómeno estaría indicando que la simetría cristalina de la fase paraeléctrica es de tipo pseudocúbica, o bien puede estar relacionada con la existencia de zonas localizadas con un ordenamiento catiónico diferente, como puede ser la fase secundaria que tiene una T_c de ~ 420 °C [17].

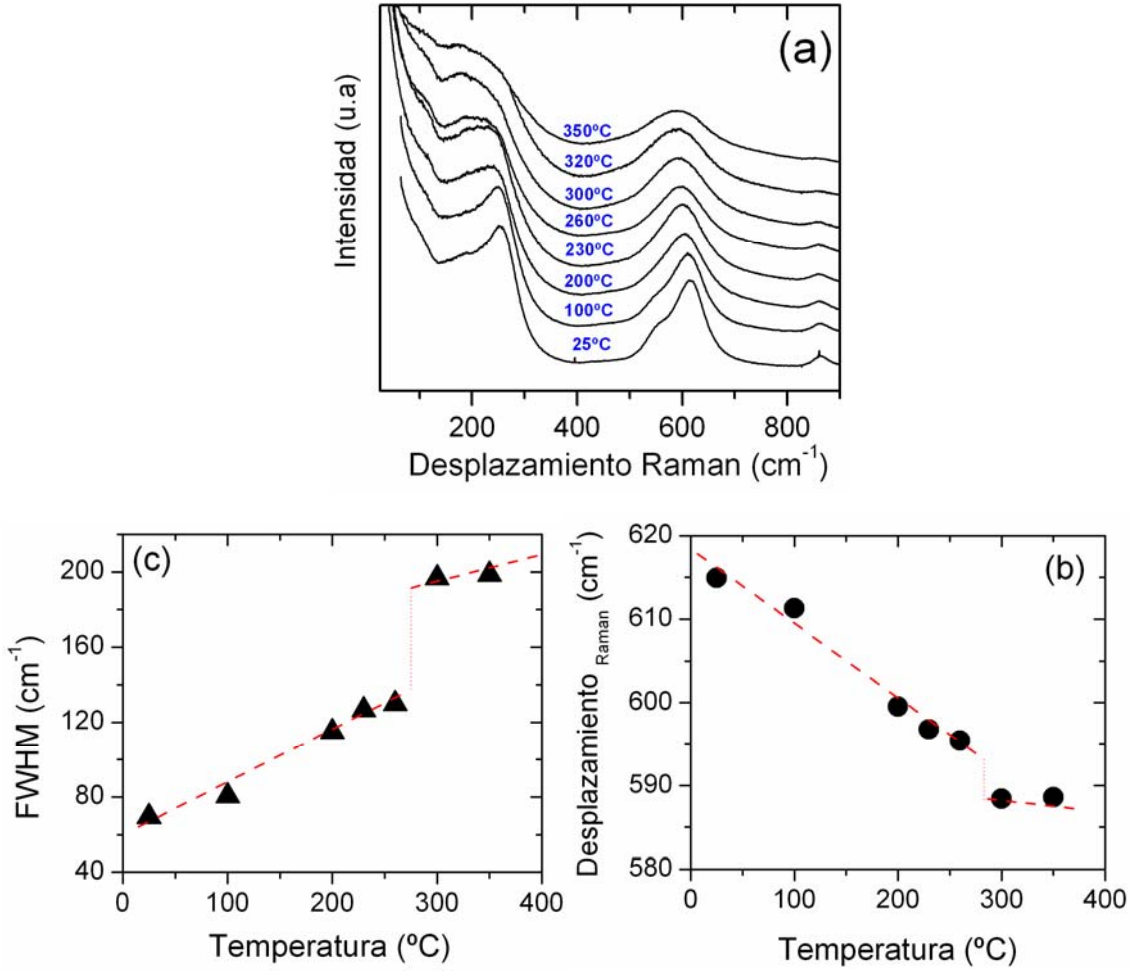


Figura.5.13 (a) Espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas de la muestra sinterizada a 1125 $^{\circ}\text{C}$ –16 h. (b) Desplazamiento Raman y (c) Anchura (FWHM) del modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$.

La principal característica de los resultados experimentales es la evolución cristalina con el incremento en el tiempo de sinterización. Este comportamiento ha sido descrito anteriormente en el sistema (K, Na, Li) (Nb, Ta) O_3 [18]. Si bien se asoció a la existencia de granos anormales, $> 150 \mu\text{m}$. El grano anormal evoluciona en una matriz compuesta de granos finos, $\geq 2 \mu\text{m}$, con formas pseudocúbicas similares a los encontrados en las composiciones a estudio. Se ha demostrado [18, 19] que este comportamiento está asociado con la volatilización

de los elementos alcalinos durante la sinterización, provocándose una segregación de fases: el grano de crecimiento anormal corresponde con composiciones de menor contenido en Na^+ que la propia composición de los granos de la matriz. Sin embargo, contrariamente a los resultados aquí mostrados, los granos anormales presentan un crecimiento exagerado después de ciclos de sinterización similares a los empleados en la presente memoria (es decir, tamaños de grano de $150\text{ }\mu\text{m}$ para tiempos de sinterización de 10 h a $1145\text{ }^\circ\text{C}$ [18]). Este comportamiento conlleva así mismo modificaciones importantes de la transición de fase ortorrómbica-tetragonal ($T_{\text{O-T}}$), y una disminución en la T_c .

Los posibles orígenes de la evolución estructural son atribuibles a: (i) la evolución del tamaño de grano (ii) una evolución de la composición y (iii) la homogeneización química de las posiciones A y B de la estructura perovskita, ya que la estequiometría de estas muestras es de elevada complejidad. El crecimiento del tamaño del grano es muy pequeño para ser determinante, aunque puede contribuir. Una evolución de la composición química no se puede excluir, en particular los elementos alcalinos, pero no han sido detectadas volatilizaciones relevantes de dichos elementos. La fuente más probable de este comportamiento parece estar relacionada con la homogenización química que se alcanza para tiempos de sinterización prolongados y que producen una reducción de la difusividad. La composición *sub*-estequiométrica favorece los procesos de difusión [1, 7] y la formación de una fase líquida transitoria producida en las primeras etapas de la sinterización que atrapa los cationes Li^+ . La reducción de la fase secundaria con el tiempo de sinterización permite que el Li^+ se incorpore a la estructura perovskita aumentando la tetragonalidad.

La optimización del procesamiento cerámico para obtener nanopartículas de KNN modificado está en el origen de dicha respuesta al sintetizar la fase perovskita sin estabilizar la fase ortorrómbica.

5.2. Estudio de la composición estequiométrica: $K_{0.44}NL-NTS$.

La [figura 5.14](#) representa la curva de densidad de la composición estequiométrica $K_{0.44}NL-NTS$ en función de la temperatura de sinterización. A la temperatura de 1125 °C se obtiene la máxima densidad aparente de $4.66 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$, siendo esta ligeramente superior a la densidad de la composición *sub*-estequiométrica. Temperaturas superiores de sinterización producen, al igual que para la muestra *sub*-estequiométrica, una importante pérdida de densidad.

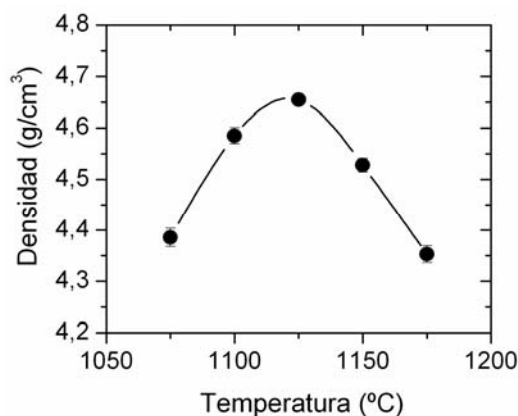


Figura.5.14 (a) Densidad aparente de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ en función de la temperatura de sinterización y tiempo de 2 h.

La densificación aumenta ligeramente con del tiempo de sinterización a 1125 °C, [Fig.5.15](#), hasta alcanzar un valor de $4.70 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ para las muestras sinterizadas a tiempos de 16 h.

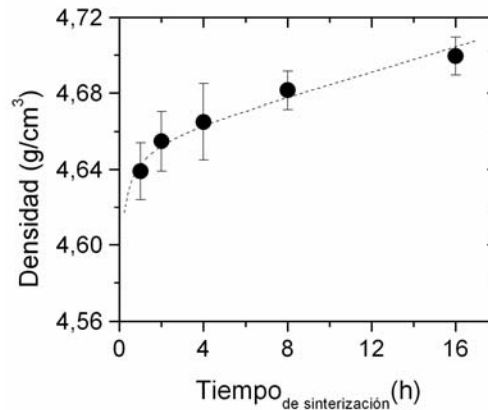


Figura.5.15 Densidad aparente de las cerámicas K_{0,44}NL-NTS en función del tiempo de sinterización a 1125 °C.

5.2.1 Evolución microestructural.

Las micrografías MEB-EC, muestran la morfología típica de los sistemas basados en el KNN modificado, la cual consiste en granos cuboidales ó en forma de paralelepípedos [Figuras 5.16 (a-e)] con una distribución de granos de tipo bimodal, Fig.5.17 (a-b). Esta distribución al igual que en la composición *sub*-estequiométrica, fue deconvolucionada como la suma de dos funciones Gaussianas (---) centradas para los granos pequeños a en 0.42 μm y 0.65 μm para tiempos de 1 h y 16 h respectivamente mientras que para los granos grandes las distribuciones se centran en 0.75 μm y 1.17 μm para tiempos de sinterización de 1 h y 16 h, respectivamente. El tamaño medio de grano se incrementó desde $0.63 \pm 0.37 \mu\text{m}$ hasta $1.08 \pm 0.64 \mu\text{m}$ con el tiempo de sinterización, Fig. 5.17 (c).

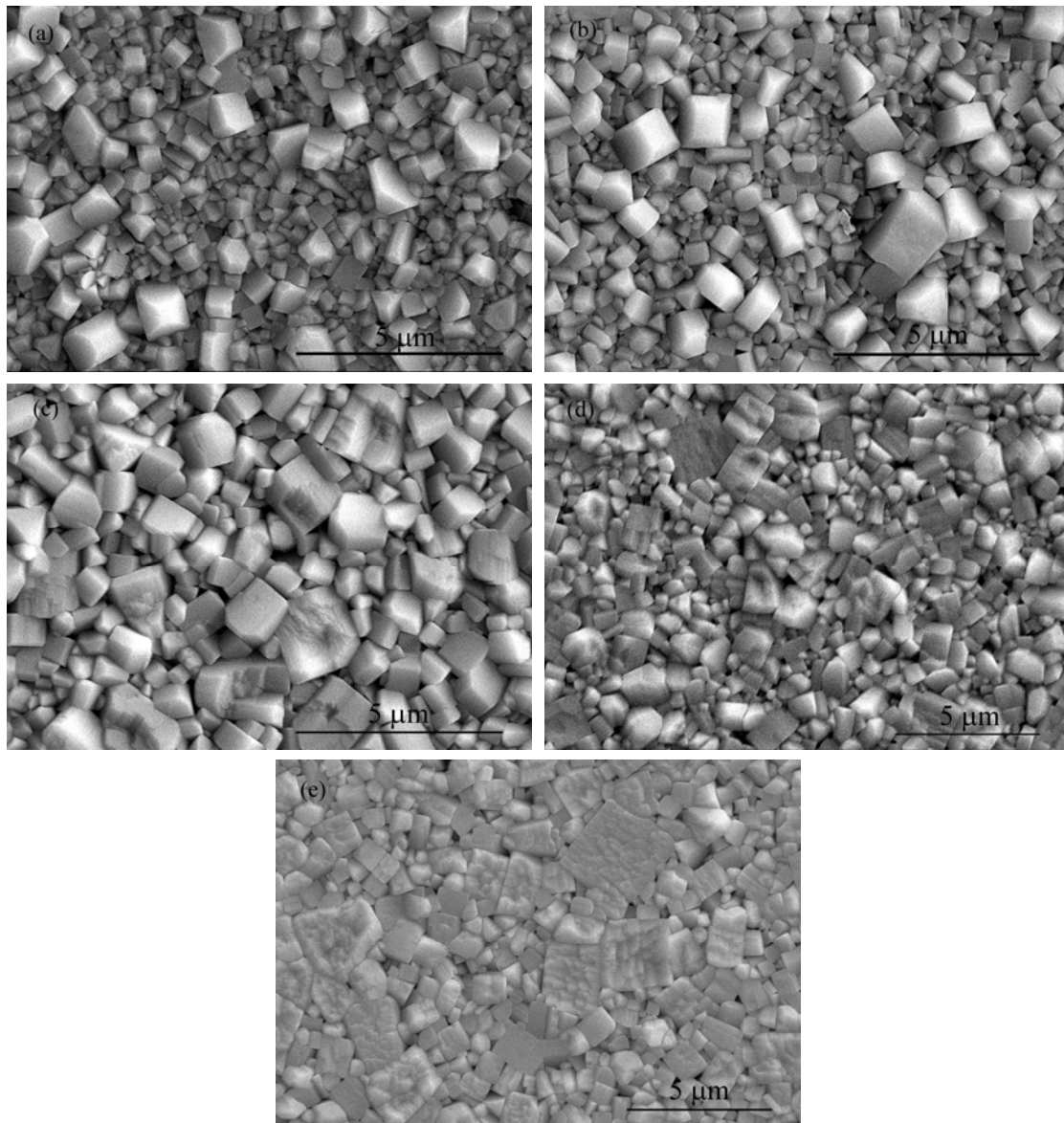


Figura.5.16 Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos de sinterización de (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h y (e) 16 h.

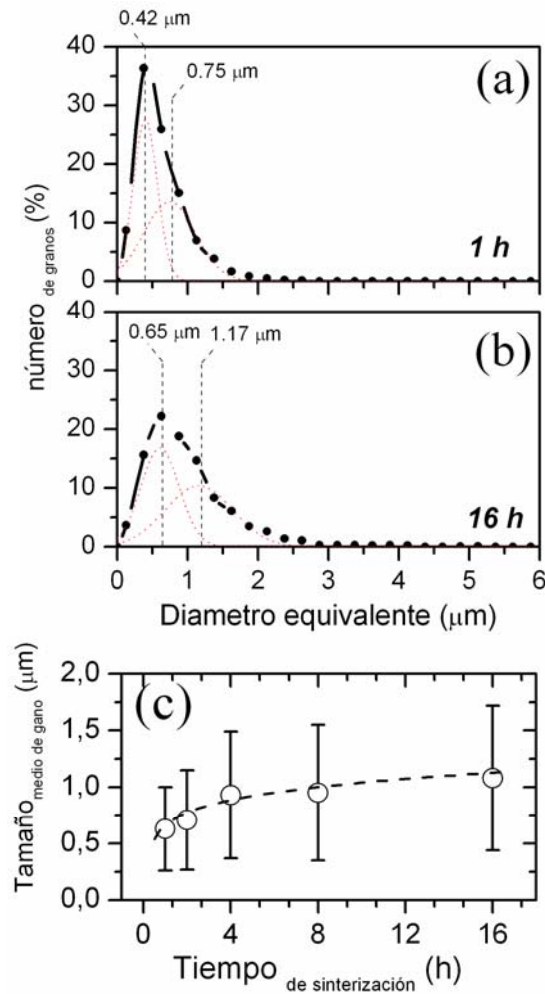


Figura.5.17. Distribución del tamaño de grano para las muestras sinterizadas a 1125 °C a (a) 1 h y (b) 16 h. Las curvas Gausianas (---) representan los la distribución de granos finos y gruesos. (c) Evolución del tamaño medio de grano en función del tiempo de sinterización.

La tasa de crecimiento es inferior a la de la muestra, $K_{0.38}NL-NTS$, y el tamaño medio de grano presenta así mismo una desviación estándar alta debido a que la microestructura presenta una distribución bimodal. Si se comparan los valores del tamaño medio de grano para ambas composiciones, *sub*-estequiométrica y estequiométrica, la composición estequiométrica posee valores menores en el rango de tiempos de sinterización estudiados. Este comportamiento

puede estar relacionado con una menor presencia de fase líquida generada durante la sinterización en la composición estequiométrica. A pesar de que el tratamiento de ataque térmico fue el mismo para todas las muestras, la presencia de granos que sobresalen es más evidente para las muestras de tiempos cortos de sinterización. La presencia de estos granos se asoció en la composición *sub*-estequiométrica con la descomposición preferentemente de cationes Na^+ que producen una aparente recrystalización de los granos en superficie.

5.2.2 Evolución estructural.

Los espectros de Rayos X revelan que la estructura cristalina mayoritaria se indexa con una estructura de tipo perovskita, [figura 5.18 \(a\)](#). La muestra sinterizada a 1125 °C 16 h presenta trazas de $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$, *TTB* (PDF#36-0533). Por MEB-EC la fase TTB no ha sido observada debido a que su baja concentración. Un nivel tan bajo de fase secundaria TTB, unido al reducido tamaño de grano, parece indicar que la fase líquida contribuye en menor medida a la densificación de la composición estequiométrica. Un examen detallado de los espectros de DRX reveló también una evolución de la tetragonalidad de la fase perovskita, aspecto que se observa en los picos de difracción (002) y (200), asimismo en los parámetros de red de la estructura perovskita para las muestras sinterizadas a 1125 °C, [figura 5.18 \(b-c\)](#). El parámetro *c* aumenta con el tiempo de sinterización mientras que el parámetro *a* disminuye. Este comportamiento en los parámetros de red produce un aumento de la relación de tetragonalidad, *c/a*, que está relacionado con una mayor distorsión de la estructura cristalina de la perovskita. La evolución de la estructura se produce por la difusión de los cationes dentro de red cristalina. La menor contribución de la fase líquida a la sinterización, implica que se necesiten tiempos de sinterización largos para obtener una estructura cristalina más tetragonal. La [figura 5.18 \(d\)](#)

representa la evolución de la relación de intensidades de los dos picos de difracción característicos, $I_{(002)}/I_{(200)}$, la cual revela una clara evolución del sistema hacia una relación tetragonal ideal de 0.50.

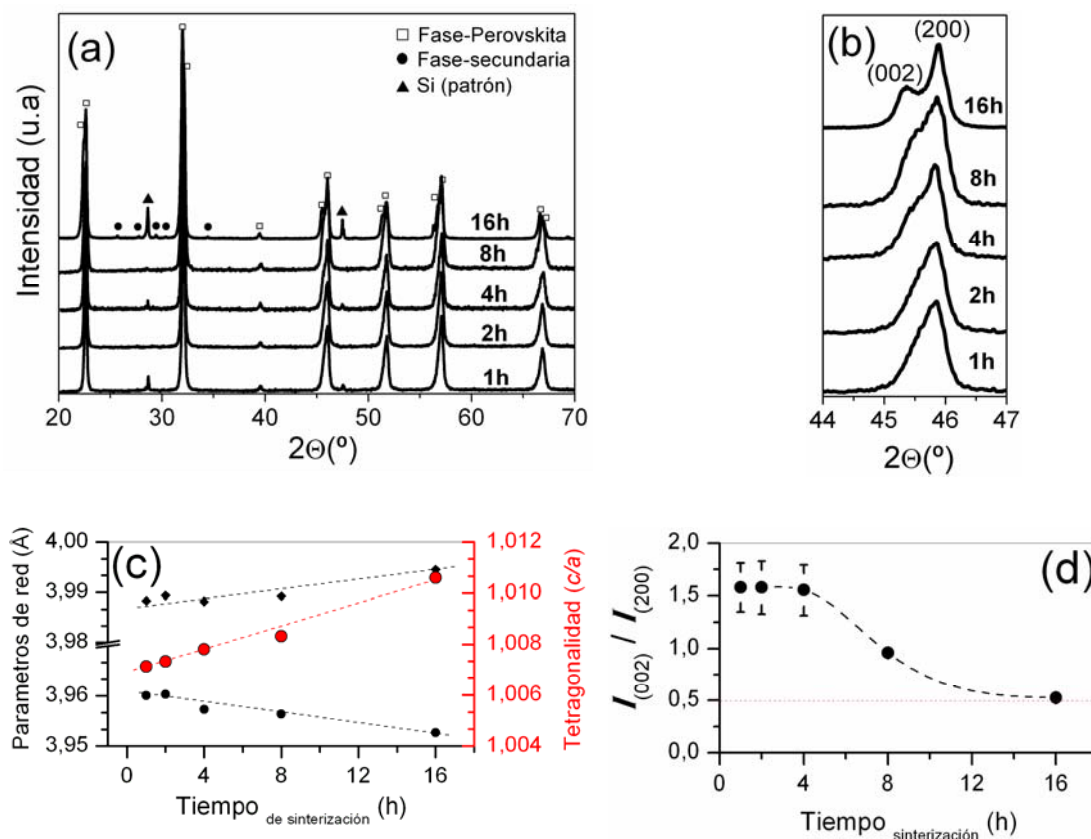


Figura.5.18 (a) Espectros de DRX de las cerámicas K_{0.44}NL-NTS a distintos tiempos de sinterización. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47°. (c) Evolución de los parámetros de red y la tetragonalidad de la fase perovskita con el tiempo de sinterización. (d) Relación de intensidades de los picos de difracción (002) y (200), $I_{(002)}/I_{(200)}$, en función del tiempo de sinterización.

La figura 5.19 (a) representa los espectros Raman de las cerámicas K_{0.44}NL-NTS sinterizadas a 1125 °C, obtenidos a temperatura ambiente. En ellos se observan los principales modos de vibración del octaedro BO₆ de la perovskita, [6, 8]. La presencia de los modos de

vibración Raman evidencia nuevamente que la estructura cristalina de la composición es la de una perovskita.

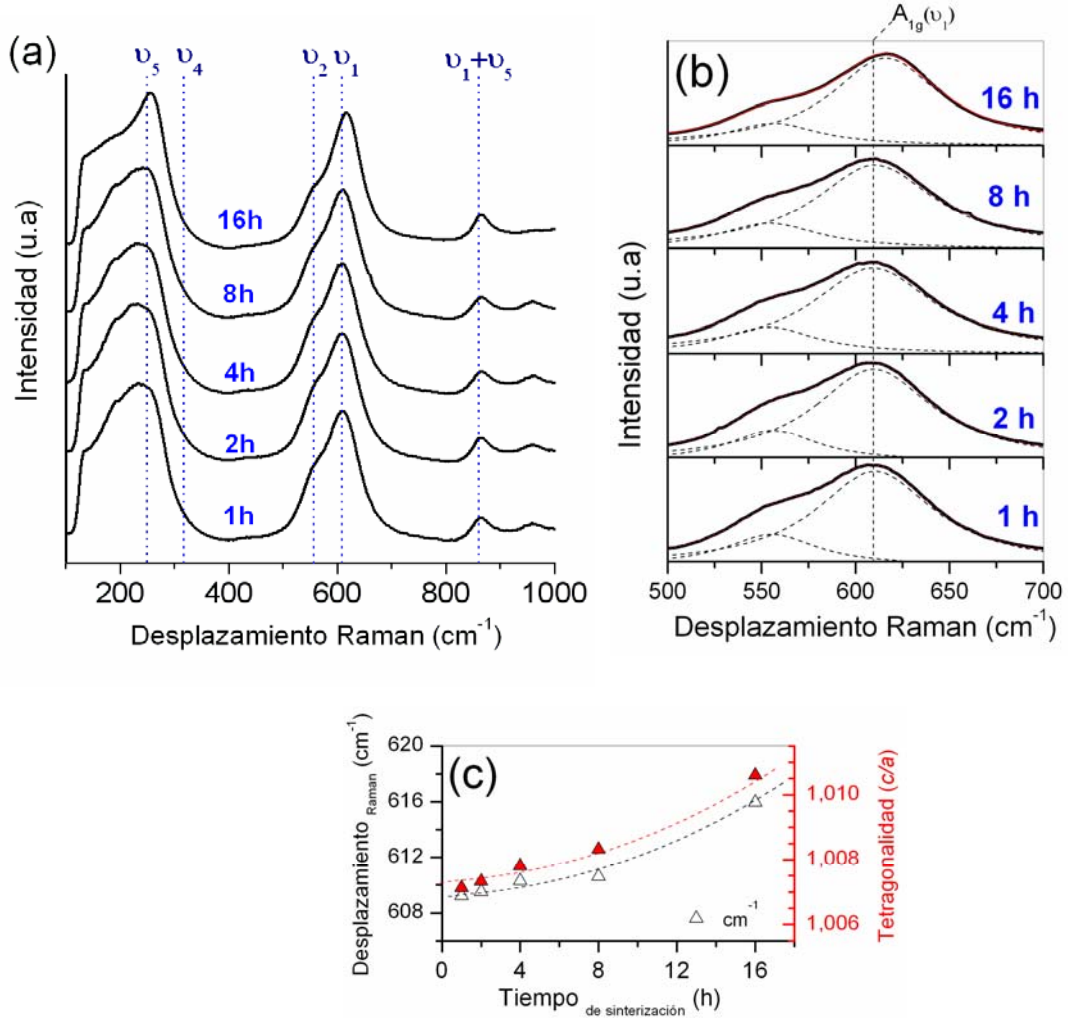


Figura.5.19 (a) Espectros Raman de las cerámicas de $\text{K}_{0.44}\text{NL-NTS}$ sinterizadas a 1125°C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 500 y 700 cm^{-1} de las cerámicas $\text{K}_{0.44}\text{NL-NTS}$. Las curvas Lorentzianas (---) representan los modos de vibración Raman $E_g (\nu_2)$ y $A_{1g} (\nu_1)$. (c) Evolución de la banda A_{1g} y la tetragonalidad (c/a) en función del tiempo de sinterización.

La región entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se representa en la [figura 5.19 \(b\)](#). El modo de vibración $A_{1g} (\nu_1)$ se desplaza a mayores números de onda con el tiempo de sinterización,

Fig.5.19 (c), debido al incremento de la constante de fuerza del enlace que provoca un acortamiento en la distancia de enlace entre el catión B^{5+} y sus oxígenos coordinados en posición octaédrica [11]. Este efecto está de acuerdo con la evolución observada por DRX en los parámetros de red, debido a que un aumento de la tetragonalidad provoca una mayor distorsión en la estructura perovskita y por lo tanto un acortamiento en la distancia de enlace. Para evidenciar este efecto, se ha representado la tetragonalidad (c/a) y el desplazamiento Raman del modo de vibración A_{1g} frente al tiempo de sinterización, Fig. 5.19 (c). Se puede observar como tanto el desplazamiento Raman de la banda A_{1g} como la relación de tetragonalidad (c/a) muestran tendencias similares y aumentan con el tiempo de sinterización.

5.2.3 Propiedades eléctricas.

La constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas (100 Hz) en función de la temperatura para las diferentes muestras se representan en la figura 5.20 (a). La transición ferro-paraeléctrica se produce a temperaturas menores con picos más ensanchados que abarcan un mayor rango y un aumento de las pérdidas dieléctricas respecto a la muestra *sub-estequiométrica*. Las pérdidas dieléctricas, a temperatura ambiente y una frecuencia de 100 Hz, disminuyen con el tiempo de sinterización hasta alcanzar valores de ~ 3.5 % para la muestra sinterizada a 16 h, Fig. 5.20 (b). La transición ferro-paraeléctrica se produce entre 200 ± 5 °C y 310 ± 5 °C para las muestras sinterizadas a 1 h y 16 h respectivamente, Fig. 5.20 (a). La temperatura de Curie evoluciona linealmente hacia temperaturas mayores con el aumento del tiempo de sinterización, Fig. 5.20 (c). Para tiempos de sinterización bajos la transición se corresponde con una transición difusa característica de un comportamiento ferroeléctrico de tipo relaxor [ver figura 5.21 (a)], siendo su máximo T_m . Cuando el tiempo de densificación alcanza

las 16 h, se observa como la transición ferro-paraeléctrica se asemeja más en su forma a la de una transición de tipo ferroeléctrica desplazativa.

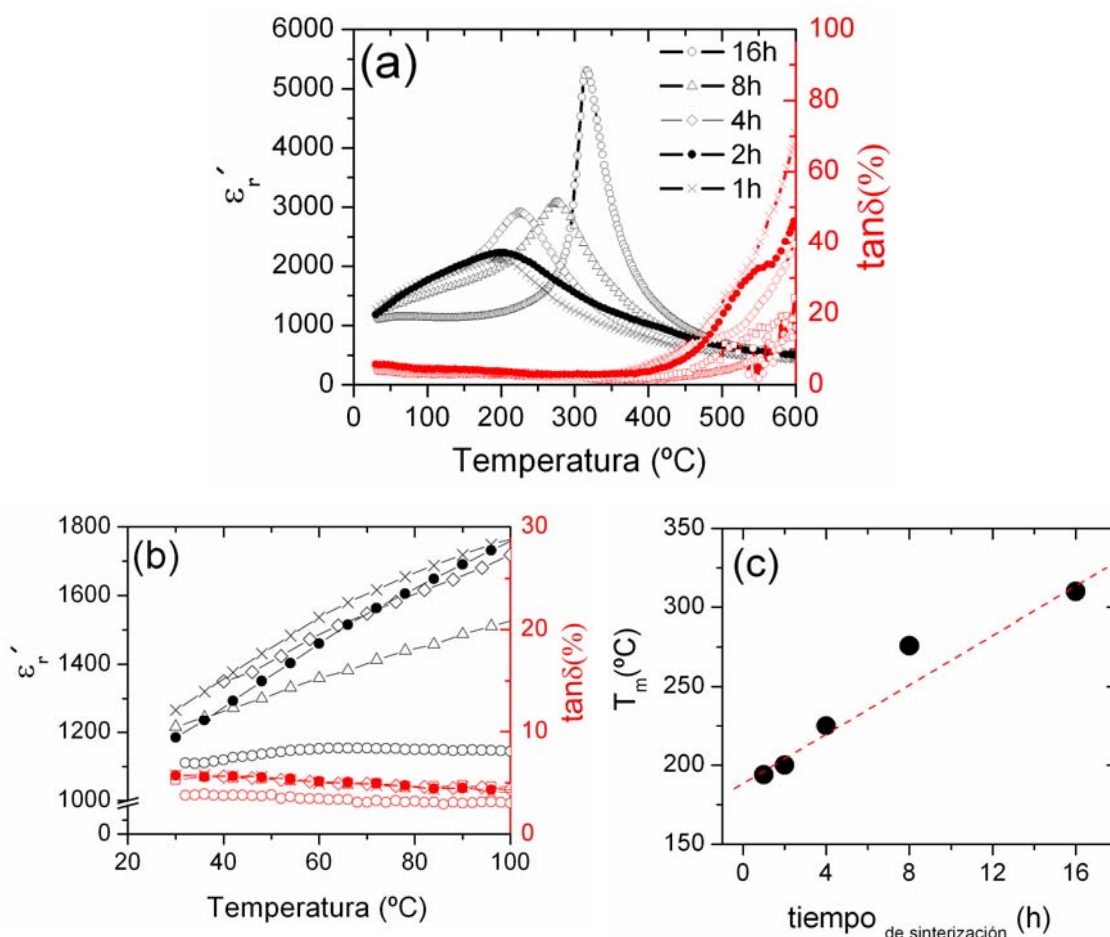


Figura.5.20 (a) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r) con la temperatura de las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación de la transición T_{O-T} entre la fase ortorrómbica y la tetragonal. (c) Detalle de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (T_c) de las muestras $K_{0.44}NL-NTS$. (d) Evolución de la T_m en función del tiempo de sinterización.

Por lo tanto se hace necesario evaluar la difusividad de este sistema en función del tiempo de sinterización mediante la ley de Curie modificada. En la [figura 5.21 \(b\)](#) se representa $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a diferentes tiempos. Todas las muestras se ajustan relativamente bien a una relación lineal. Los valores de γ

fueron determinados a partir de la pendiente de la recta de los datos experimentales. Los resultados de γ en función del tiempo de sinterización se representan en la [figura 5.21 \(c\)](#).

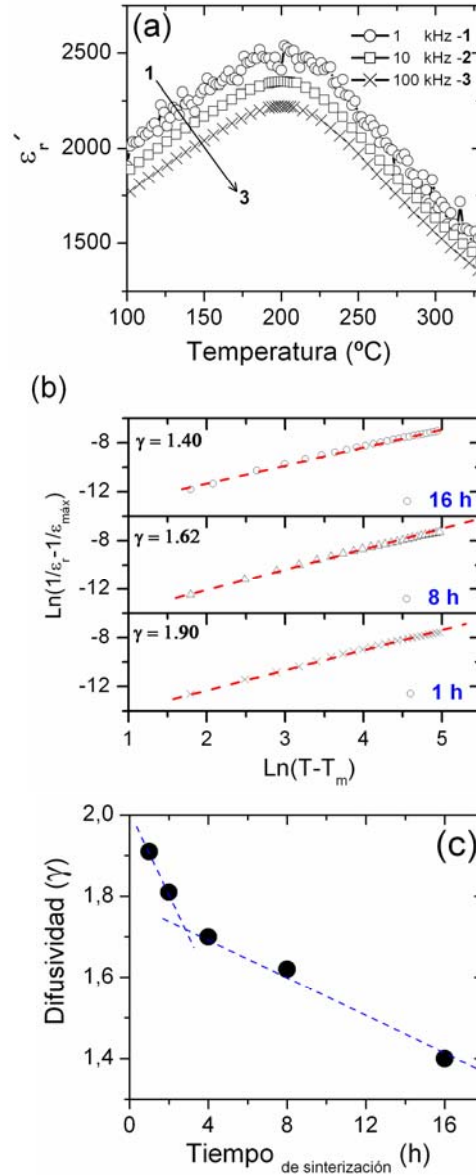


Figura.5.21 (a) Detalle de la dependencia de la Constante dieléctrica (ϵ_r) con la frecuencia de la muestra $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C durante 2h. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas sinterizadas a diferentes tiempos. Los símbolos denotan los datos experimentales, mientras que las líneas se corresponden con el ajuste lineal de la ley de Curie–Weiss. (c) Evolución de la difusividad, γ , en función del tiempo de sinterización.

El valor de γ para la muestra sinterizada durante 1 h fue de 1.90, y se reduce gradualmente para la muestra sinterizada a 16 h hasta un valor de 1.40, [figura 5.21 \(c\)](#). La [figura 5.21 \(c\)](#) muestra que la tendencia en la disminución de la difusividad es diferente para tiempos de sinterización ≤ 4 h, estando caracterizada por valores de γ elevados. El comportamiento relaxor presente en estas muestras está relacionado con las inhomogeneidades químicas generadas en la etapa de calcinación ya que se parte de un polvo calcinado nanométrico obtenido a temperaturas bajas y tiempos cortos, 2 h. Las fluctuaciones en la distribución de los cationes que ocupan posiciones A ó B de la perovskita [\[20\]](#), dan lugar a la aparición de nanoregiones de diferente composición. A medida que aumenta el tiempo de sinterización el sistema tiende a homogeneizarse químicamente y por lo tanto a formar una fase ferroeléctrica más homogénea. El menor crecimiento de grano reduce la homogeneidad del sistema y se requieren tiempos de sinterización elevados para alcanzar el equilibrio. Un tamaño de grano pequeño limita fuertemente la homogeneidad química.

La muestra cerámica $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C 16 h y molturada fue observada por MET para ello se molturó la muestra en mortero de ágata, [figuras 5.22 \(a\) y \(b\)](#), muestran partículas con tamaños comprendidos entre los 0.6 y 1 μm . El análisis EDS de más de 10 partículas de la composición estequiométrica, muestra una alta homogeneidad de las mismas, [figura 5.22 \(c\) y \(d\)](#). La [Tabla 5.3](#) recoge los porcentajes atómicos de la composición estequiométrica detectadas por EDS en la partículas mostradas en las [figura 5.22 \(a\) y \(b\)](#). Los resultados evidencian una elevada homogeneidad composicional para ambas partículas, con relaciones Na/K alrededor de 1.19 valor prácticamente igual a la relación esperada de 1.18. Estos resultados corroboran que la difusividad disminuye con el aumento de la homogeneidad composicional del sistema. En la estructura se observa la existencia de pequeñas regiones < 50 nm en los cristales.

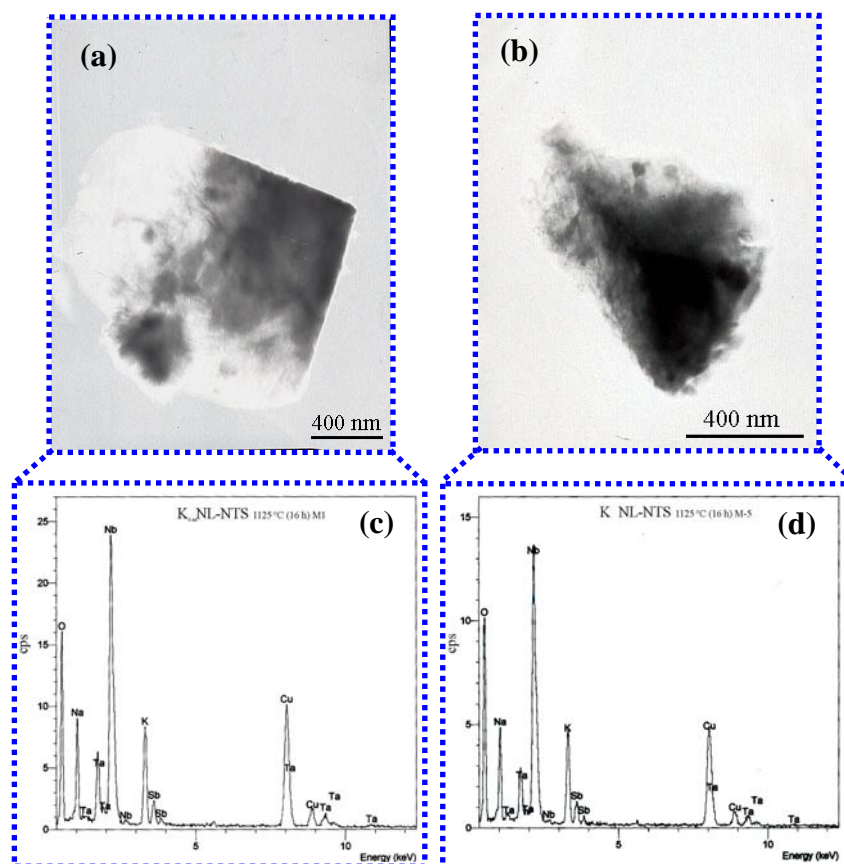


Figura.5.22 (a–b) Micrografías MET del $K_{0.44}NL-NTS$ sinterizado a 1125 °C durante 16 h, con presencia de fase secundaria. **(c–d)** EDS de cada una de las partículas marcados en la micrografía.

Tabla. 5.3 Composición de región mostrada en la figura 5.7 (b) derivada del análisis EDS.

	O	Na	K	Li	Nb	Ta	Sb	Na/K
M-1	61,62	9.16	7.60	—	19.15	1.67	0.78	1.20
M-2	61.62	9.11	7.62	—	19.26	1.51	0.89	1.19
KNL-NTS	60	10.40	8.80	—	17.20	2.00	0.80	1.18
composición nominal								

La misma muestra fue caracterizada por MET de alta resolución, Fig. 5.23 (a) y (b), detectando la existencia de nanoregiones cristalinas rodeadas de zona amorfa. En el interior de

las partículas se observa la existencia de una estructura cristalina con un interespaciado de 4.04 Å que es muy cercano a los parámetros de red del material. En el borde de esta zona interior se puede observar asimismo la existencia de una zona amorfa de un espesor inferior a 5 nm. La zona amorfa puede estar relacionada con restos de fase líquida o bien con la reacción de descomposición de la superficie de las partículas.

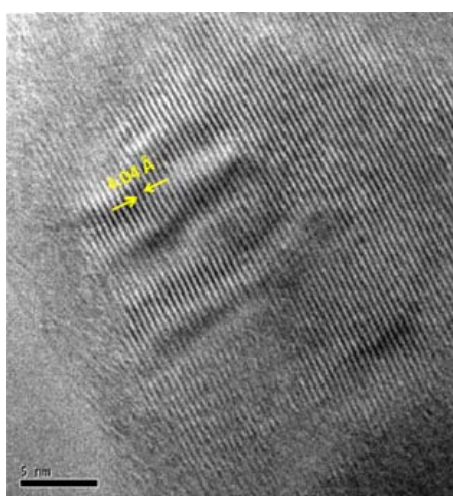


Figura.5.23 Micrografías, MET de alta resolución, del K_{0.44}NL-NTS sinterizado a 1125 °C durante 16 h.

Finalmente se evalúa la fase de transición ferro-paraeléctrica mediante espectroscopía Raman de la muestra K_{0.44}NL-NTS sinterizada a 1125 °C–16 h, [Fig. 5.24 \(a\)](#). Los espectros Raman en función de la temperatura fueron simulados ajustando los modos de vibración a una suma de funciones Lorentzianas. La evolución de la anchura así como la del desplazamiento del modo de vibración A_{1g} se representan en función de la temperatura en la [figura 5.24 \(b\)](#). La anchura (FWHM) y el desplazamiento Raman del modo A_{1g} (ν_1) (cm⁻¹) muestran dos anomalías, la primer cercana a la temperatura ambiente asociada a la transición de fase

ortorrómbica-tetragonal y la segunda a 310 °C correspondiente a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica. Al igual que en caso de la composición *sub*-estequiométrica, se observaron modos de vibración Raman activos por encima de la temperatura de transición de fase ferro-paraeléctrica. Este fenómeno está corroborando nuevamente que la simetría cristalina de la fase paraeléctrica tiene una simetría de tipo pseudo-cúbica, si bien no se puede descartar la presencia de una segunda fase ferroeléctrica de mayor T_c , a pesar de la menor proporción de TTB en esta muestra.

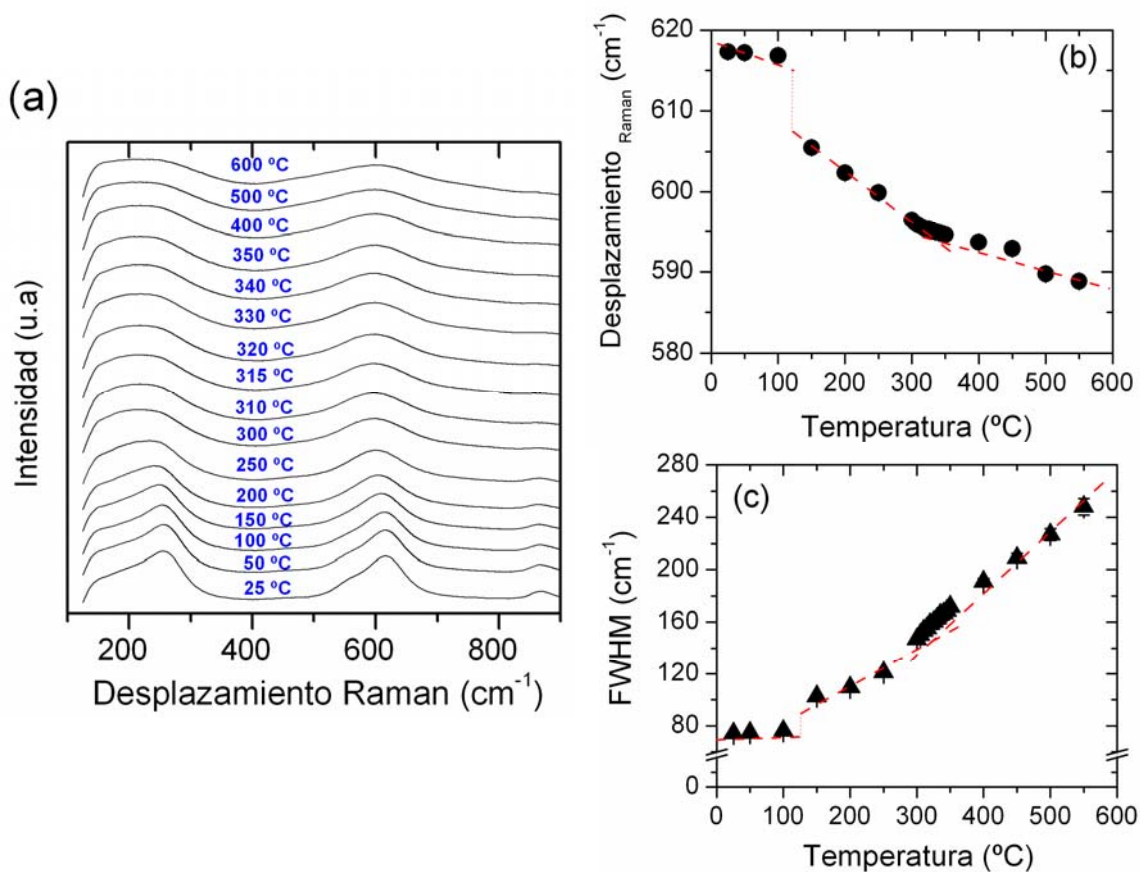


Figura.5.24 (a) Espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas de la muestra $K_{0.44}NL$ -NTS sinterizada a 1125 °C 16 h. (b) Desplazamiento Raman y (c) Anchura (FWHM) del modo de vibración A_{1g} (ν_1).

5.3 Estudio de la composición *sobre*-estequiométrica: $K_{0.48}NL-NTS$.

La densidad aparente de las cerámicas de composición *sobre*-estequiométrica en función de la temperatura para tiempos de sinterización de 2 h se representa en la [figura 5.25 \(a\)](#). El comportamiento mostrado es semejante al descrito para las composiciones previas, siendo el valor máximo de densificación el más elevado de las diferentes muestras estudiadas. Dicho valor se mantiene casi constante para los diferentes tiempos de densificación, [Fig. 5.25 \(b\)](#). Parece por tanto que el exceso de K^+ favorece la densificación del sistema.

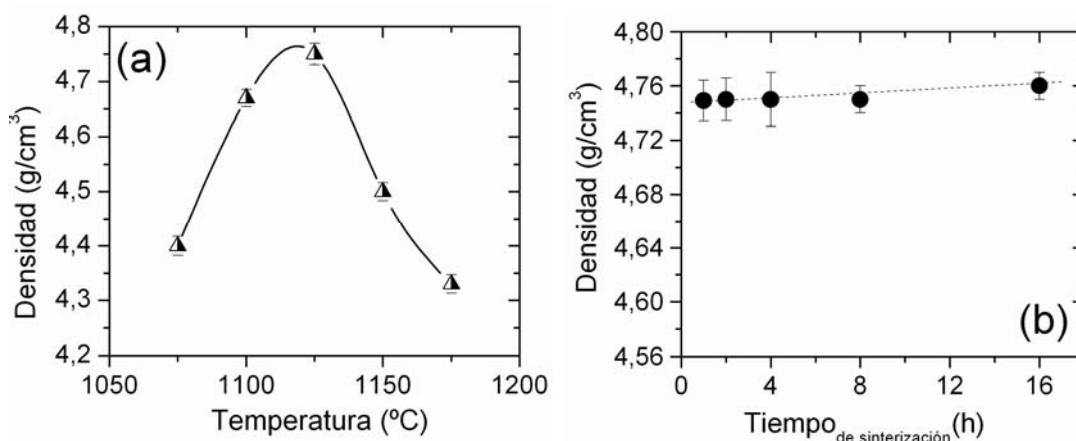


Figura.5.25 (a) Densidad aparente de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ en función de la temperatura de sinterización para tiempos de 2 h. (b) Densidad aparente de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ en función del tiempo de sinterización a 1125 °C.

5.3.1 Evolución microestructural.

Las microestructuras de las cerámicas *sobre*-estequiométricas se muestran en las [figuras 5.26 \(a–d\)](#).

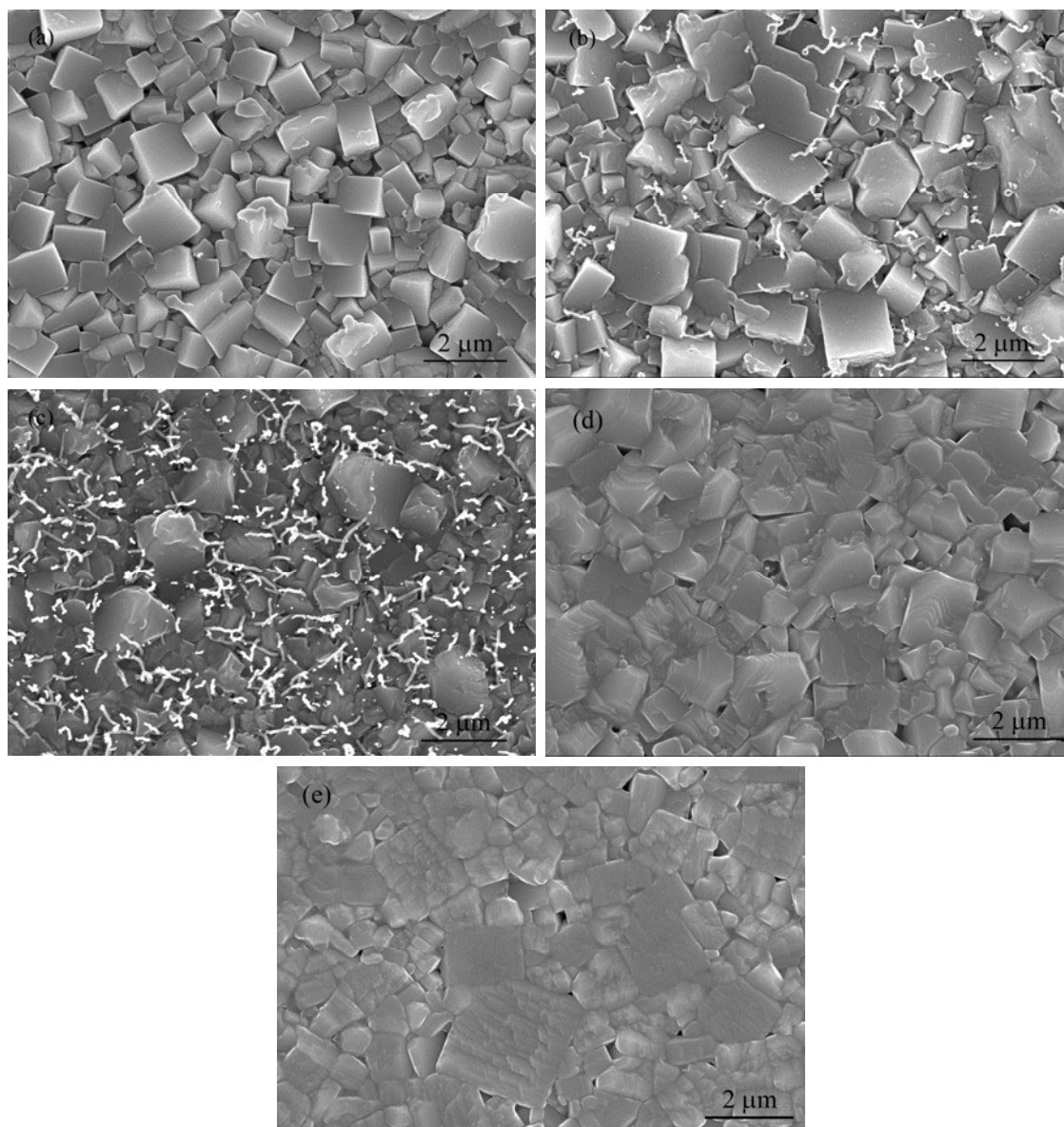


Figura.5.26. Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos de sinterización de (a) 1 h, (b) 2 h (c) 4 h, (d) 8 h y (e) 16 h. La micrografías (e) y (f) muestran en detalle la fase secundaria y el interior de grano de la cerámica sinterizada a 4 h y 2 h, respectivamente.

Morfológicamente se observan aspectos similares a las microestructuras de las composiciones previas, pero presentan ciertas diferencias características. Las muestras fueron atacadas térmicamente a 1000 °C 5 min, para revelar la microestructura de las cerámicas y en

este ataque térmico se forman granos cuboidales que producen un aumento de la rugosidad superficial. Este aspecto fue observado en la composición estequiométrica pero para la muestra *sobre*-estequiométrica es más generalizado. En la muestra de 1 h toda la superficie experimenta dicha aparente cristalización superficial. Para tiempos de sinterización mayores, el ataque térmico genera así mismo la aparición de filamentos nanométricos que se han identificado composicionalmente como ricos en K^+ , figura 5.27 y tabla 5.4.

Tabla. 5.4 Composición de la fase secundaria derivada del análisis EDS de la figura 5.27.

	O	Na	K	Li	Nb	Ta	Sb	Na/K
A	66.58	2.61	5.60	—	22.67	1.98	0.55	0.46

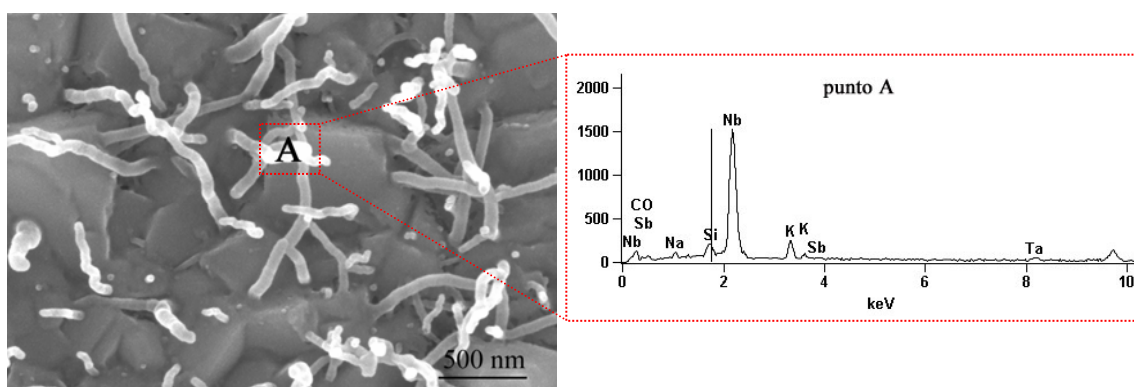


Figura.5.27 Análisis EDS de la muestra $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C durante 4 h, con presencia de fase secundaria.

La figura 5.28 muestra un detalle de los granos cuboidales aparentemente recrystalizados en superficie. La cara externa del grano es densa, mientras que los laterales muestran la existencia de una red de poros ~ 20 nm. En una de las caras se observa la presencia de una fase cuya morfología recuerda la de una fase líquida. La nanoporosidad detectada en los granos indica que se produce el inicio de un proceso de desgasificación de los cationes alcalinos, que

produce un aumento del volumen de los granos. Por lo tanto no se trataría de un proceso de recristalización. Tiempos mayores de sinterización eliminan este efecto debido a una homogeneización composicional en el interior de los granos.

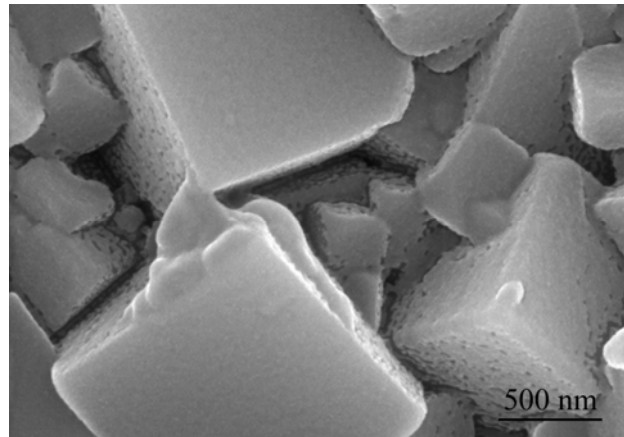


Figura.5.28. La micrografía en la que muestra en detalle el interior de grano de la cerámica sinterizada a 1125 °C–2 h.

Al igual que en las composiciones previas la distribución de granos es de tipo bimodal, [Fig. 5.29 \(a\)](#). Las distribuciones de tamaño de grano estarían sobrevaloradas para tiempos cortos de sinterización debido al aumento de tamaño de grano producido por la desgasificación de los cationes alcalinos. La distribución de granos pequeños evoluciona de forma similar desde valores de 0.43 μm a 0.80 μm para tiempos de 1 h y 16 h respectivamente, mientras que para los granos grandes se incrementó hasta valores de 0.76 μm y 1.52 μm para tiempos de sinterización de 1 h y 16 h. Para las muestras de 16 h se observa la aparición de granos de mayor tamaño que producen un aumento de la heterogeneidad en la distribución del tamaño de grano. La [figura 5.29 \(b\)](#) representa la evolución del tamaño medio de grano en función del tiempo de sinterización. El tamaño de grano se mantiene en valores muy bajos y sólo la aparición localizada de granos de mayor tamaño produce un tamaño comparable al de las composiciones previas. La mejora en densificación en estas muestras se ve favorecida por la existencia de

partículas nanométricas de partida y el exceso de cationes alcalinos que no favorecen el crecimiento de grano. La morfología laminar de las nanopartículas de partida es así mismo un factor limitante en el crecimiento y difusión de especies químicas durante la sinterización.

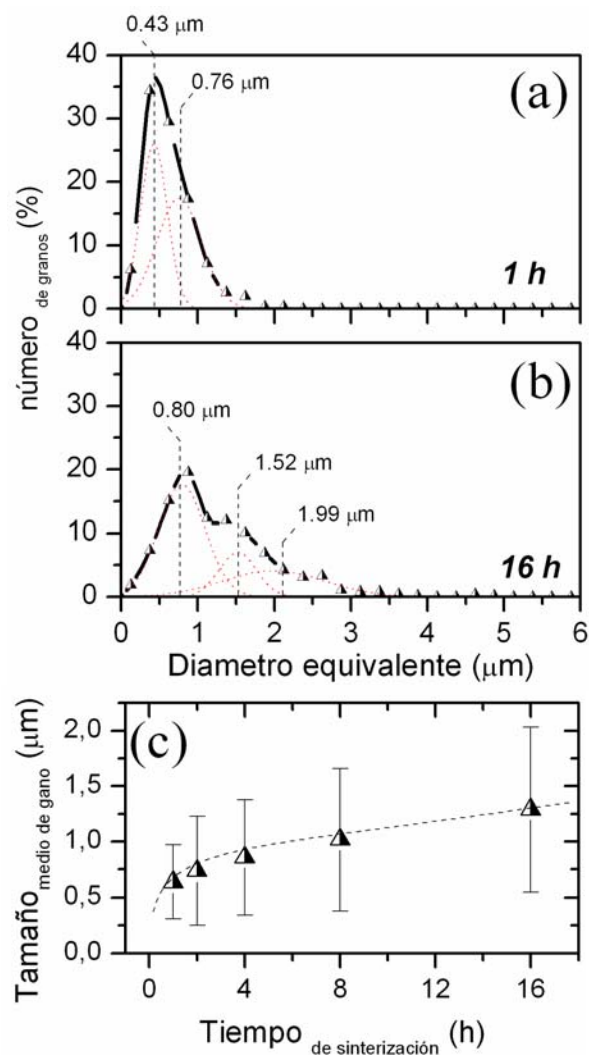


Figura.5.29 Distribución del tamaño de grano para las muestras $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizadas a $1125\text{ }^{\circ}C$ (a) 1 h y (b) 16 h.. Las curvas Gausianas (---) representan los la distribución de granos finos y gruesos. (c) Evolución del tamaño medio de grano en función del tiempo de sinterización.

Kim y col. describieron el efecto del exceso de Na_2O y Li_2O en el sistema $0.95 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05 LiTaO_3$, KNN-LT, observando que pequeños excesos de Na^+ y Li^+ , 1 %

molar, provocan un descenso de la temperatura de sinterización [21, 22]. Para excesos $> 1 \%$ molar se generan crecimientos exagerados de grados, $\geq 20 \mu\text{m}$, y un empeoramiento de las propiedades piezoeléctricas. Si comparamos las microestructuras observadas por Kim y col. [21] y las descritas en esta memoria, se aprecian ciertas similitudes con las muestra sobre-estequiométricas, las microestructuras presentan rugosidad superficial y zonas brillantes en borde de grano, que pueden asociarse a las volatilizaciones de Na_2O . La principal diferencia respecto a la muestra de Kim y col. [21] es que no se ha observado crecimiento exagerado de grano en las muestras descritas en esta memoria.

5.3.2 Evolución estructural.

Los espectros de difracción de Rayos X de la composición *sobre*-estequiométrica sinterizada a diferentes tiempos, se corresponden con la estructura cristalina tipo perovskita. A diferencia de las composiciones anteriores, en la composición *sobre*-estequiométrica no se detectan de fases secundarias cristalinas en todo el rango de tiempos de sinterización. La figura 5.30 (b) muestra la evolución de los picos de difracción (002) y (200) de la estructura perovskita revelando que la simetría cristalina es prácticamente ortorrómbica para tiempos de sinterización $< 8 \text{ h}$ y evoluciona ligeramente hacia la fase tetragonal para tiempo de sinterización mayores. La tetragonalidad mostrada en estas muestras es notablemente inferior a la correspondiente con las muestras estequiométricas y *sub*-estequiométrica.

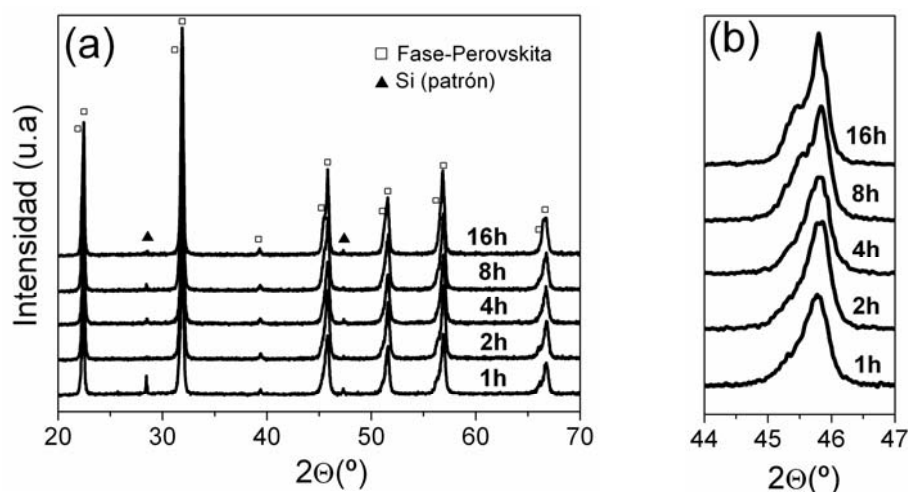


Figura.5.30 (a) Espectros de DRX de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ a distintos tiempos de sinterización. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° .

Los modos de vibración Raman una vez más confirman que la estructura cristalina de las cerámicas con composición *sobre-estequiométrica* es de tipo perovskita, Fig. 5.31 (a). La forma de las bandas varía en relación con las otras dos composiciones, en especial el modo de vibración F_{2g} (ν_5) que está más ensanchado. Una ampliación de la región del espectro comprendida entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , Fig. 5.31 (b), evidencia una evolución hacia un mayor desplazamiento Raman de la banda A_{1g} (ν_1) asociado al aumento de la constante de fuerza del enlace entre los cationes B^{+5} y sus oxígenos coordinados. Este desplazamiento se produce en menor magnitud que en los casos anteriores, corroborando que la evolución en la simetría es menor. El desplazamiento del modo de vibración A_{1g} (ν_1) está relacionado con la tetragonalidad del sistema, por difracción de Rayos X no ha sido posible determinar una buena relación de tetragonalidad en estas muestras, por lo tanto para evaluar la evolución de la tetragonalidad se ha optado por representar el desplazamiento Raman de la banda A_{1g} (ν_1) frente al tiempo de sinterización, Fig. 5.31 (c). En la figura 5.31 (c) se observa que el tiempo de sinterización provoca un aumento en la número de onda del modo A_{1g} (ν_1), lo que estaría indicando un

aumento en la distorsión en el octaedro BO_6 de la perovskita y como consecuencia un aumento de la tetragonalidad del sistema.

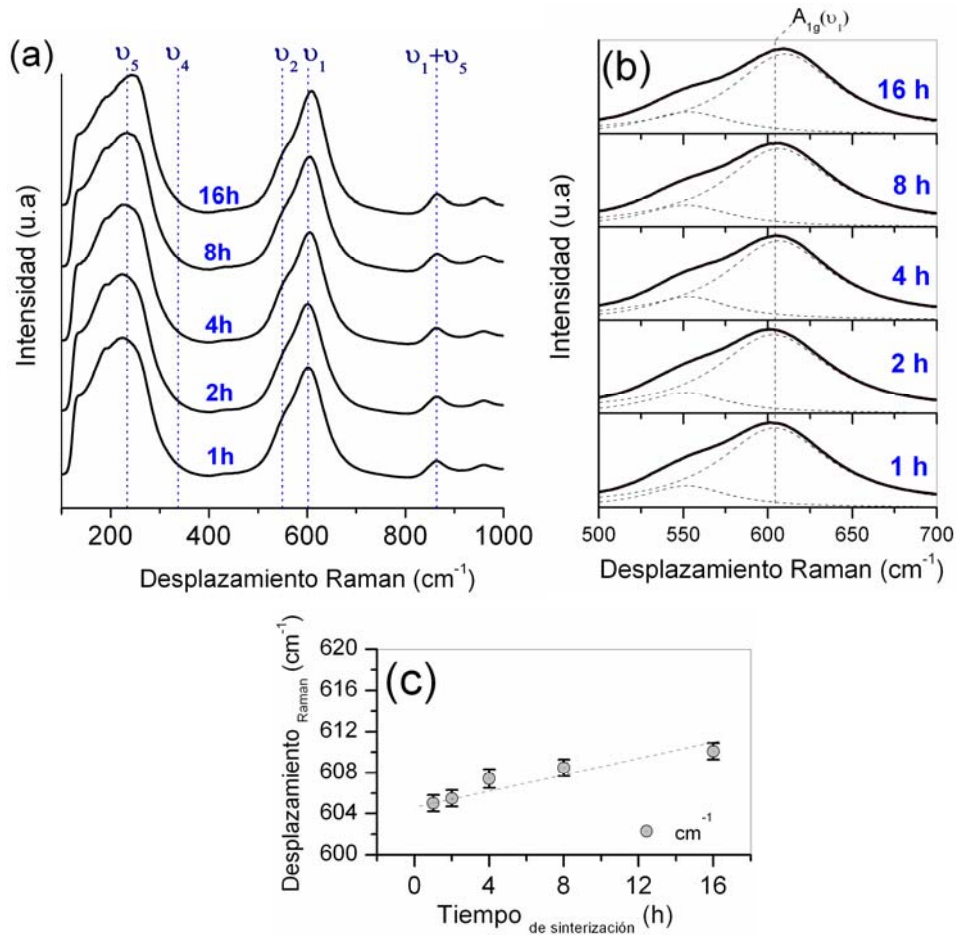


Figura.5.31 (a) Espectros Raman de las cerámicas de $\text{K}_{0.48}\text{NL-NTS}$ sinterizadas a 1125°C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 500 y 700 cm^{-1} de las cerámicas $\text{K}_{0.48}\text{N-NTS}$. Las curvas Lorentzianas (\square) representan los modos de vibración Raman $E_g(\nu_2)$ y $A_{1g}(\nu_1)$. (c) Evolución de la banda A_{1g} en función del tiempo de sinterización.

5.3.3 Propiedades eléctricas.

En la figura 5.32 (a) se representa la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura a la frecuencia de 100 kHz. A temperatura ambiente se observa un

aumento de las pérdidas dieléctricas en relación con las composiciones *sub*-estequiométrica y estequiométrica con el aumento del tiempo de sinterización disminuyen las mismas pero siempre mantienen valores elevados, Fig. 5.32 (b). El elevado valor de las pérdidas dieléctricas puede tener su origen en la existencia de un exceso de cationes alcalinos que pueden contribuir a la conductividad bajo la acción del campo eléctrico.

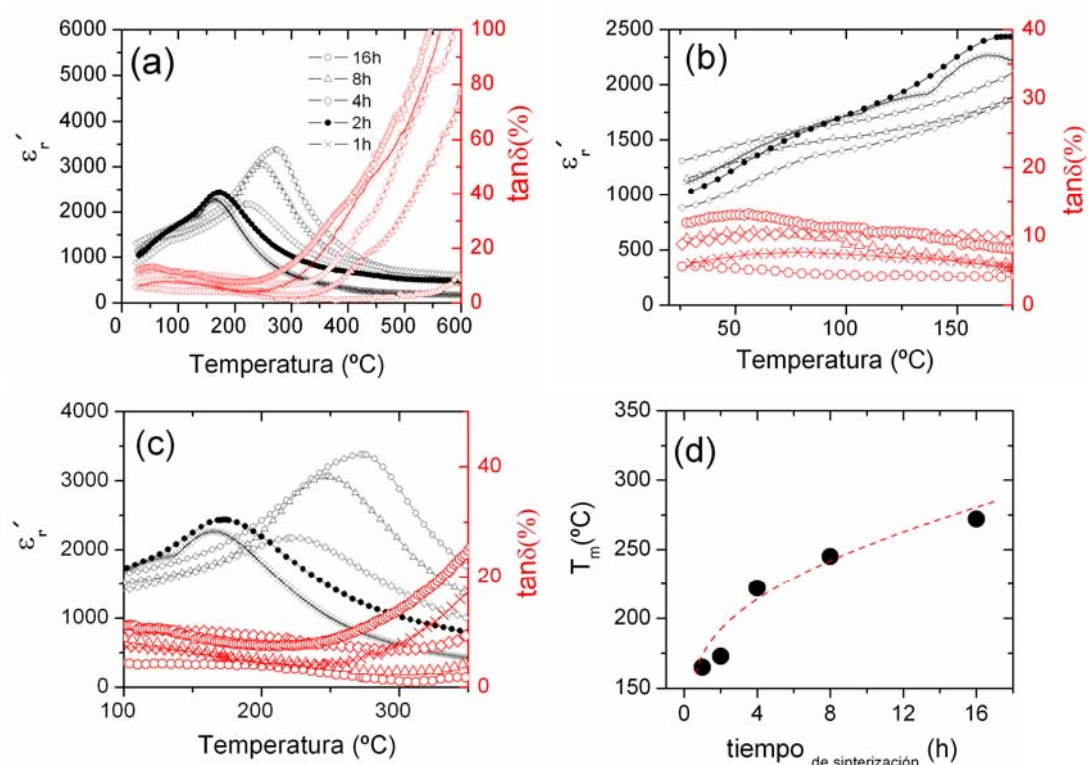


Figura.5.32 (a) Dependencia de la Constante dieléctrica (ϵ_r') con la temperatura de las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a tiempos entre 1 h y 16 h. (b) Ampliación de la transición T_{O-T} entre la fase ortorrómbica y la tetragonal. (c) Ampliación de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica de las muestras $K_{0.48}NL-NTS$. (d) Evolución de la T_m en función del tiempo de sinterización.

Por otro lado la transición ferro-paraeléctrica es una transición difusa Fig. 5.32 (c) que puede llevar asociada un aumento de las pérdidas dieléctricas características de dichas transiciones. Para tiempos cortos de sinterización la temperatura de transición ferro-

paraeléctrica, T_m , es $\sim 175^\circ\text{C}$ y con el tiempo de sinterización aumenta hasta valores de 275°C , Fig. 5.32 (d).

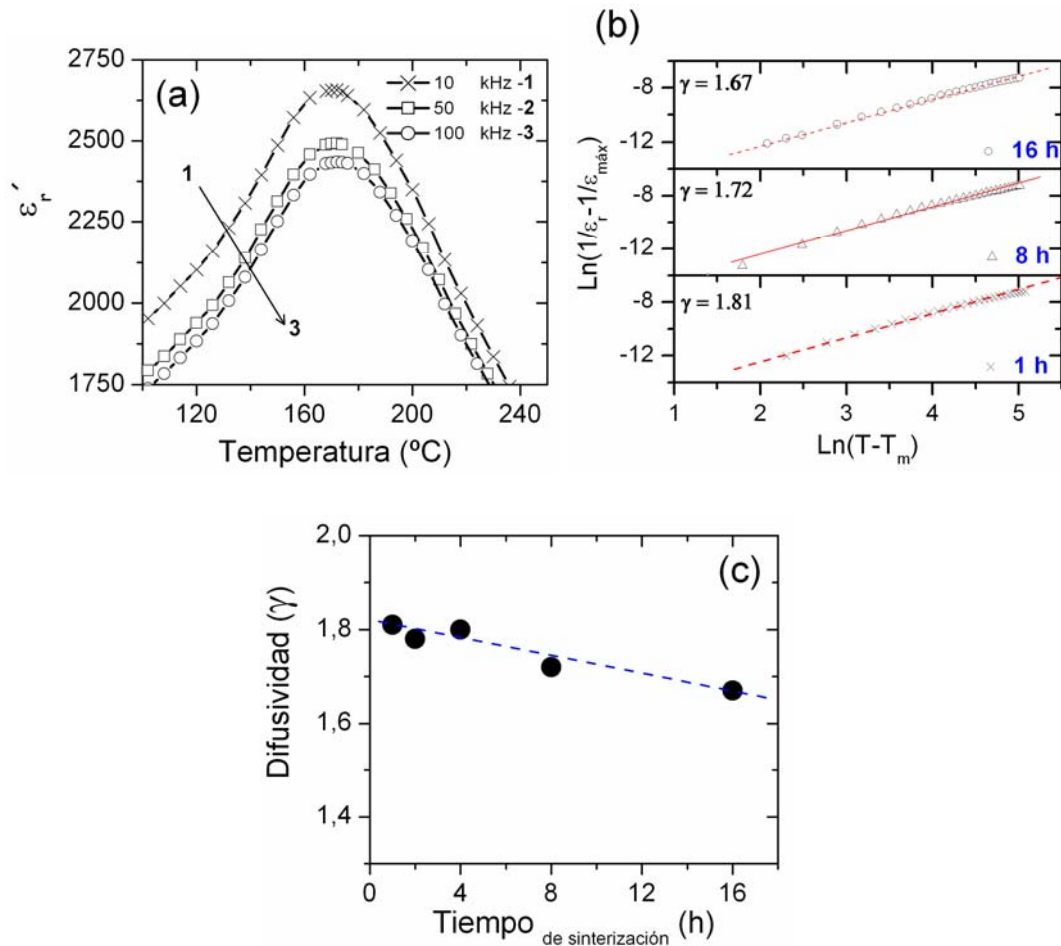


Figura.5.33 (a) Detalle de la dependencia de la Constante dieléctrica (ϵ_r) con la frecuencia de la muestra $\text{K}_{0.48}\text{NL-NTS}$ sinterizada a 1125°C durante 2 h. **(b)** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas sinterizadas a diferentes tiempos. Los símbolos denotan los datos experimentales, mientras que las líneas corresponden con el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss. **(c)** Evolución de la difusividad, γ , en función tiempo de sinterización.

Las cerámicas de composición *sobre-estequiométrica* presentan dispersión de la constante dieléctrica con la frecuencia y por lo tanto presenta un carácter relaxor más evidente que la observada en las composiciones previamente estudiadas, Fig.5.33 (a). La figura 5.33 (b) y

(c) representa $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizadas a 1125 °C a diferentes tiempos y los valores de γ en función del tiempo de sinterización respectivamente. La difusividad disminuye con el tiempo de sinterización, manteniendo valores elevados de 1.67 para la muestra sinterizada a 16 h. La limitación en el crecimiento de grano y una mayor ortorrombicidad de las nanopartículas de partida son los aspectos que favorecen la formación de una estructura relaxora.

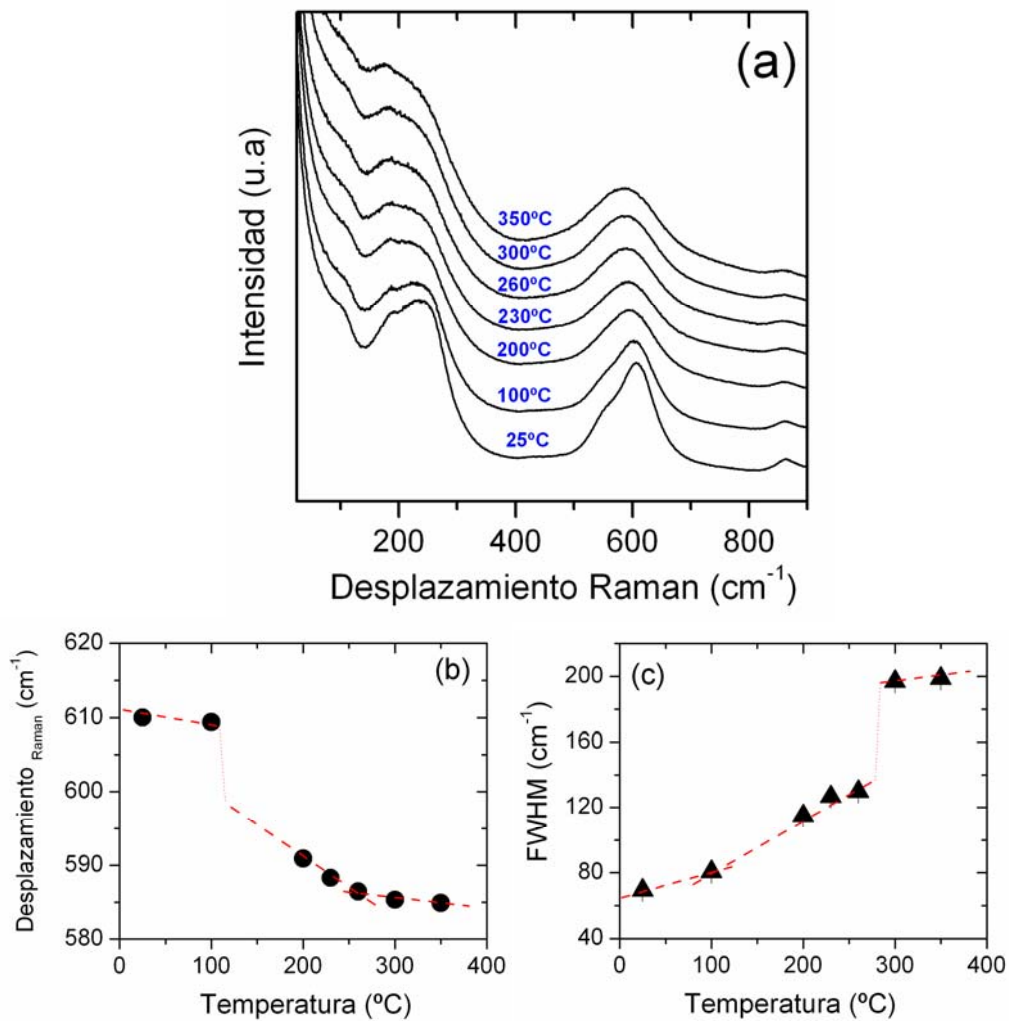


Figura.5.34 (a) Espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas de la muestra $K_{0.48}NL-NTS$ sinterizada a 1125 °C 16 h. (b) Desplazamiento Raman y (c) Anchura (FWHM) del modo de vibración A_{1g} (ν_1).

El espectro Raman en función de la temperatura, Fig. 5.34 (a), de las cerámicas *sobre*-estequiométrica sinterizada a 16 h presenta las dos anomalías. La anchura y desplazamiento Raman del modo de vibración $A_{1g} (\nu_1)$ frente a la temperatura presentan evoluciones análogas a las explicadas en las composiciones *sub*-estequiométrica y estequiométrica. Por lo tanto para todas las composiciones independientemente de su estequiometría las cerámicas muestran una anomalía debida a la transición T_{O-T} y otra anomalía atribuida a la transición de fase ferro-paraeléctrica. Por encima de la Temperatura de Curie la presencia de bandas activas Raman indica que la fase de simetría pseudocúbica es inherente a la simetría de este sistema, ya que en la muestra *sobre*-estequiométrica está descartada la presencia de fase ferroeléctrica de mayor T_c como TTB.

5.4 Comparación del sistema KNL-NTS en base a la estequiometría

La evolución de la densidad aparente tanto en función de la temperatura como del tiempo de sinterización para las diferentes composiciones en estudio, Fig 5.35. (a) y (b), demuestran que los excesos de alcalinos favorecen la densificación del sistema KNL-NTS. En todos los casos para temperaturas de sinterización ≥ 1125 °C se producen fenómenos de descomposición y volatilización de los elementos constituyentes del sistema, principalmente de Na^+ , que provocan la disminución de la densidad de las cerámicas. Por otro lado, con el aumento en el tiempo de sinterización la densidad de las muestras aumenta ligeramente para las composiciones *sub*-estequiométricas y estequiométrica. En ambas muestras la existencia de fase líquida evidenciaría la presencia de la fase secundaria TTB. Finalmente, un exceso de cationes alcalinos favorece la densificación y una menor formación de dicha fase.

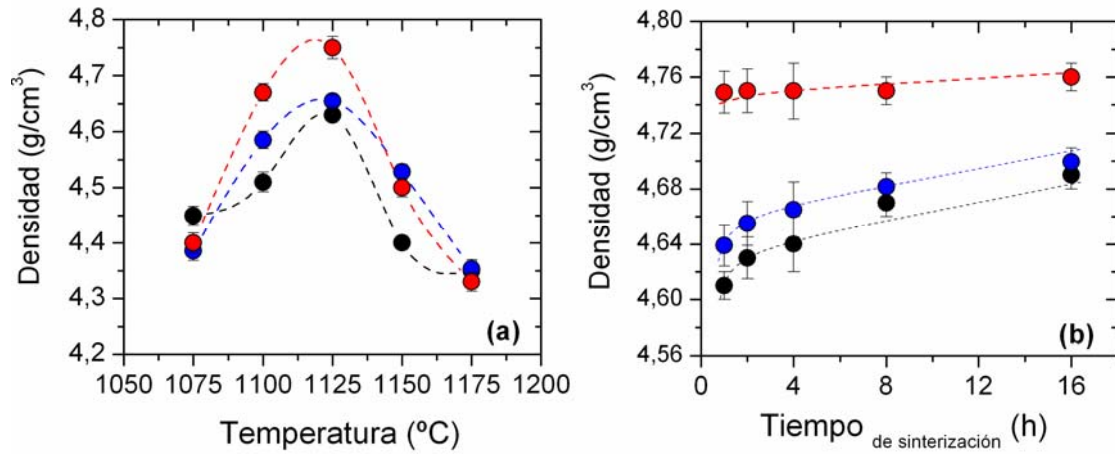


Figura.5.35 Densidad aparente (a) en función de la temperatura y (b) del tiempo de sinterización en función del tiempo de sinterización para las cerámicas de composición *sub*-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y *sobre*-estequiométrica (●).

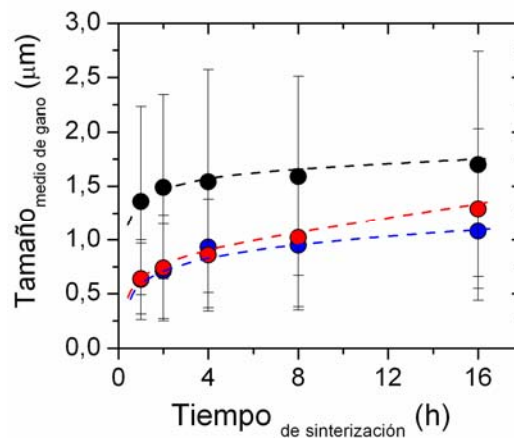


Figura.5.36 Evolución del tamaño de grano en función del tiempo de sinterización para las cerámicas de composición *sub*-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y *sobre*-estequiométrica (●).

El sistema KNL-NTS presenta un crecimiento de grano limitado con una distribución bimodal. El crecimiento de grano se ve favorecido por la presencia de la fase líquida transitoria. Esta fase es predominante para la composición *sub*-estequiométrica y como resultado presenta el mayor tamaño medio de grano, Fig. 5.36. Mientras que las composiciones estequiométrica y *sobre*-estequiométrica presenta tamaños de grano inferiores siendo necesarios tiempos de

sinterización elevados para generar homogeneidad composicional en estas muestras, Fig. 5.36. Se observó por MEB, que los excesos de alcalinos y bajos tiempos de sinterización, ≤ 2 h, generan cristalizaciones superficiales filamentosas ricas en K^+ , y la presencia de nanoporosidad asociada a la desgasificación de los cationes alcalinos.

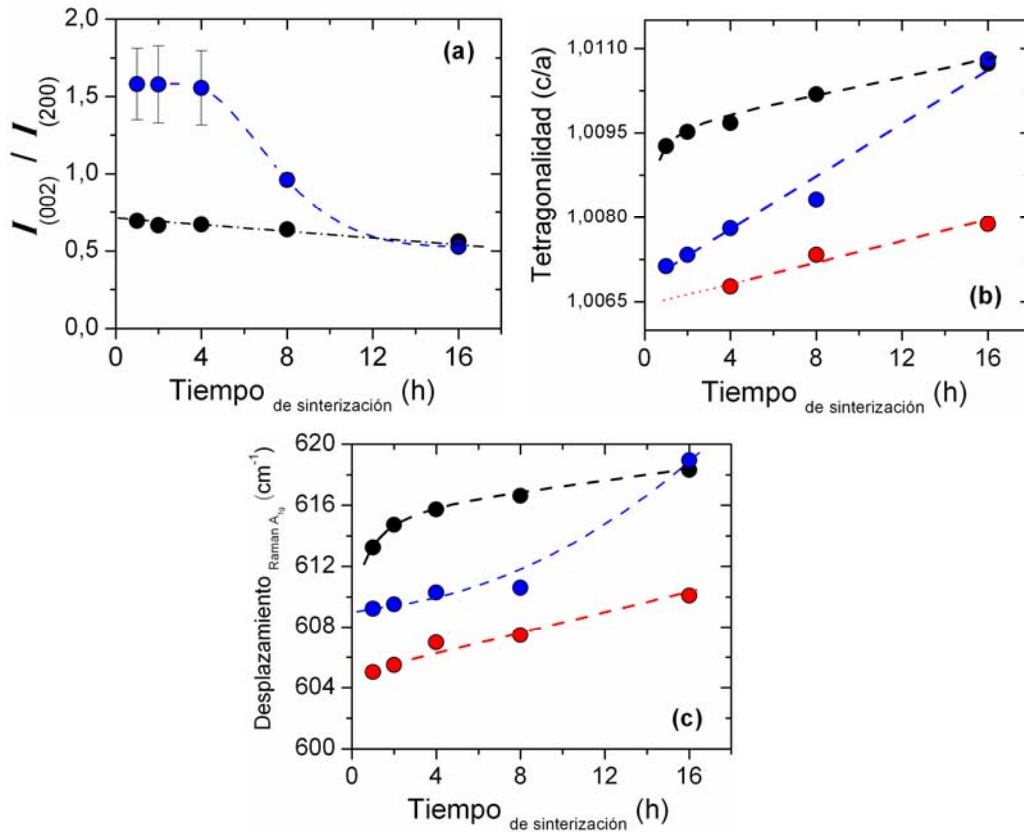


Figura.5.37 (a) Evolución de la relación de intensidades de los picos (002) y (200), (b) de la tetragonalidad y (c) del desplazamiento Raman del modo A_{1g} en función del tiempo de sinterización para las cerámicas de composición *sub*-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y *sobre*-estequiométrica (●).

El sistema KNL-NTS presenta un fenómeno de polimorfismo de fases, entre una fase ortorrómbica y tetragonal, a temperatura ambiente. Los orígenes de un comportamiento polimórfico se encuentran en la **difusión de las fases**, entre la fase tetragonal a la ortorrómbica y las **inhomogeneidades composicionales** las cuales son inevitables cuando se habla de

cerámicas. Este fenómeno es más relevante en la composición estequiométrica para tiempos de sinterización cortos, donde la relación de intensidades de los picos de DRX (002) y (200) de la perovskita tienden a valores característicos de una simetría ortorrómbica, Fig. 5.37 (a). Con el aumento en el tiempo de sinterización se favorece la homogenización composicional del sistema dando lugar a la formación de una fase cristalina más tetragonal. Este mismo comportamiento ha sido observado para la composición sobre-estequiométrica, Fig 5.37 (b), aunque para esta composición la relación de tetragonalidad, c/a , incluso para tiempos de sinterización elevados es relativamente baja. Para la composición *sub*-estequiométrica tanto la relación de intensidades de los picos de DRX (002) y (200), Fig. 5.37 (a), como la relación de tetragonalidad, Fig. 5.37 (b), revelan que la fase tetragonal es predominante incluso para tiempos de sinterización cortos, lo que indica que esta composición muestra una mayor homogeneidad composicional atribuida a la presencia de una fase líquida transitoria. Esta fase líquida y el aumento en el tiempo de sinterización facilita la incorporación del Li^+ en la estructura cristalina de la perovskita produciendo una distorsión en la red y como consecuencia que la tetragonalidad del sistema aumente. La figura 5.37 (c) muestra la evolución del desplazamiento Raman para modo de vibración A_{1g} . El aumento en el tiempo de sinterización afecta del mismo modo a todas las composiciones en estudio, al aumentar el tiempo de sinterización aumenta el desplazamiento Raman de modo A_{1g} . Esta evolución se debe al incremento de la constante de fuerza del enlace provocado por un acortamiento en la distancia de enlace entre el catión B^{5+} y sus oxígenos coordinados en posición octaédrica, atribuida posiblemente a la incorporación de Li^+ en la estructura perovskita.

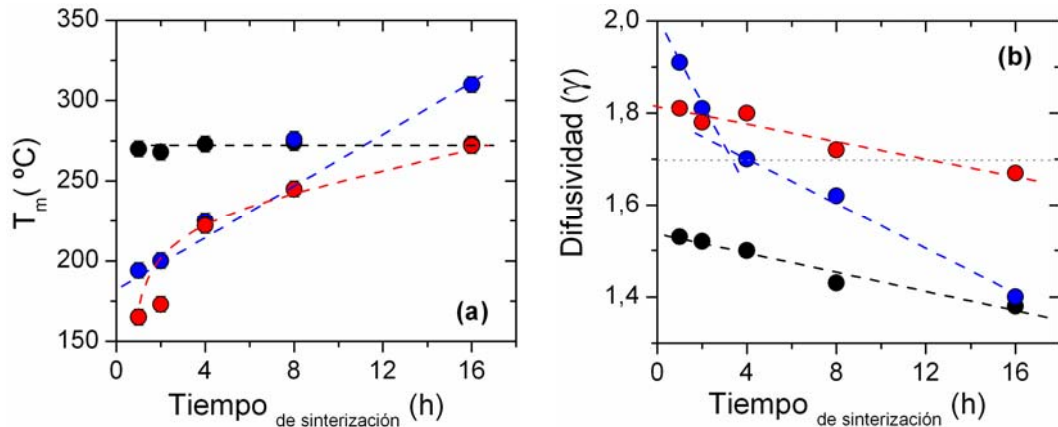


Figura.5.38 (a) Evolución de la T_m y (b) de la difusividad, γ , en función de la temperatura de sinterización para las cerámicas de composición *sub*-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y *sobre*-estequiométrica (●).

La [figura 5.38 \(a\)](#) muestra la influencia del tiempo de sinterización en la temperatura de transición ferro-paraeléctrica de las diferentes composiciones de KNL-NTS. Los mayores valores de T_m se dan en las muestras sinterizadas a tiempos de sinterización largos, que corresponden con las cerámicas más homogéneas, con mayor relación tetragonal y menor difusividad, [Fig. 5.38 \(b\)](#). En la [figura 5.38 \(b\)](#) se ha incluido el valor de $\gamma \sim 1.7$ (valor arbitrario) para diferenciar entre las muestras de marcado carácter relaxor, con valores de $\gamma \geq 1.7$, y las que evolucionan hacia un carácter relaxor menos acusado, con valores de $\gamma \leq 1.7$. De este modo se pueden observar dos comportamientos. La composición *sobre*-estequiométrica y estequiométrica, en esta última exclusivamente para tiempos de sinterización bajos, presenta valores de difusividad por encima del valor de $\gamma \sim 1.7$ atribuidos principalmente a la heterogeneidad composicional. Y para la composición *sub*-estequiométrica y las muestras de composición estequiométrica, sinterizadas a altos tiempos, la difusividad disminuye hasta alcanzar valores de ~ 1.38 . Este comportamiento se puede explicar por la presencia de la fase líquida transitoria que homogeniza el sistema composicionalmente, microestructural, ya que

favorece el crecimiento de grano, y estructuralmente porque tiende a estabilizarse la simetría tetragonal.

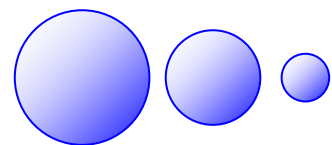
Bibliografía.

- [1] M. Kosec and D. Kolar, “On activated sintering and electrical properties of NaKNbO_3 ”, Mat. Res. Bull. **50**, 335–340 (1975).
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook Jr, H. Jaffe, “*Piezoelectrics ceramics*”. Academic Press, London (1971).
- [3] F. Jona, G. Shirane, “*Ferroelectric crystal*”, Paramon, New York, (1962).
- [4] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J. F. Fernandez, “*Sintering and Properties of lead-free (K,NaLi)(Nb,Ta,Sb)O₃ Ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 4125–4129 (2007).
- [5] Randall M. German: “*Transient Liquids*”; p. 164 in Liquid Phase Sintering. 1st edition. Plenum Press, New York, (1985).
- [6] E. Irle, R. Blachnik, and B. Gather: Termochim Acta, **179**, 157–169, (1991).
- [7] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo and S. Hirano, “*Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na) (NbTa)O₃ Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 1190–1196 (2005).
- [8] N. Klein, E. Hollenstein, D. Damjanovic, H. J. Trodahl, N. Setter and M. Kuball, “*A study of the phase diagram of (K,Na,Li)NbO₃ determined by dielectric and piezoelectric measurements, and Raman spectroscopy*”, J. Appl. Phys. **102**, 014112 (2007).
- [9] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, “*Lead-free piezoceramics*”, Nature (London). **432**, 84–87 (2004).
- [10] K. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo and H. Ohsato, “*Raman Scattering Study of Piezoelectric (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7064–7067 (2005).
- [11] F. Hardcastle and I. Wachs, “*Molecular Structure of Molybdenum Oxide in Bismuth Molybdates by Raman Spectroscopy*”, Solid State Ionics. **45**, 201–213 (1991).
- [12] K. Uchino and S. Nomura, “*Critical exponent of the Dielectric Constants in Diffused Phase Transition Crystal*”, Ferroelectr. Lett. Sect., **44**, 55–61 (1982).
- [13] G. A. Smolensky, “*Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition*”, J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl), **28**, 26–37 (1970).
- [14] J. F. Fernández, C. Moure, M. Villegas, P. Durán, M. Kosec and G. Drazic, “*Compositional Fluctuations and Properties of Fine- Grained Acceptor- Doped PZT Ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 1695–1705 (1998).
- [15] S. K. Saha and D. C. Agrawal, “*Composition fluctuations and their on the properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics*”, Am. Ceram. Soc. Bull. **71**, 1424–1428 (1992).

- [16] J. Wu and D. Xiao, Y. Wang, J. Zhu, L. Wu and Y. Jiang, “Effect of K/Na ratio on the phase structure and electrical properties of $(K_xNa_{0.96-x}Li_{0.04})(Nb_{0.91}Ta_{0.05}Sb_{0.04})$ lead-free ceramics”. Appl. Phys. Lett. **91**, 252907 (2007).
- [17] K. Imai, M. Imaeda, S. Uda, T. Taniuchi and T. Fukuda, “Homogeneity and SHG properties of $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ single crystals grown by micro-pulling-down technique”. J. Cryst. Growth., **177**, 79 (1977).
- [18] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein and N. Setter, “High-Temperature Instability of Li- and Ta-Modified $(K,Na)NbO_3$ Piezoceramics”, J. Am. Ceram. Soc. **91**, 1962–1970 (2008).
- [19] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein, E. Hollenstein and N. Setter, “Compositional Inhomogeneity in Li- and Ta-Modified $(K, Na)NbO_3$ Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 3485–3489 (2007).
- [20] Noheda B, Cox DE, Shirane G, Gao J, Ye ZG. “Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ ”. Phys. Rev. B, **66**, 054104 (2002).
- [21] K. Min-Soo, L. Dae-Su, P. Eon-Cheol, J. Soon-Jong and S. Jae-Sung, “Effect of Na_2O additions on the sinterability and piezoelectric properties of lead-free $95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-5LiTaO_3$ Ceramics” J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 4121–4124 (2007).
- [22] K. Min-Soo, J. Soon-Jong, and S. Jae-Sung, “Microstructures and Piezoelectric Properties in the Li_2O -Excess $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05LiTaO_3$ Ceramics” J. Am. Ceram. Soc., **90** [10] 3338–3640 (2007).

Capítulo 6

Efecto de la adición de ZnO en KNL-NTS



6.1 Evolución de la Microestructura.

La [figura 6.1](#) muestra la variación de la densidad de las cerámicas KNL-NTS en función del contenido de ZnO, para las muestras sinterizadas a 1125 °C 16 h. Con el contenido de ZnO a, la densidad decrece desde valores de $4.69 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, para las muestras sin ZnO, hasta $4.57 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ para las cerámicas con 1.0 % en peso de ZnO.

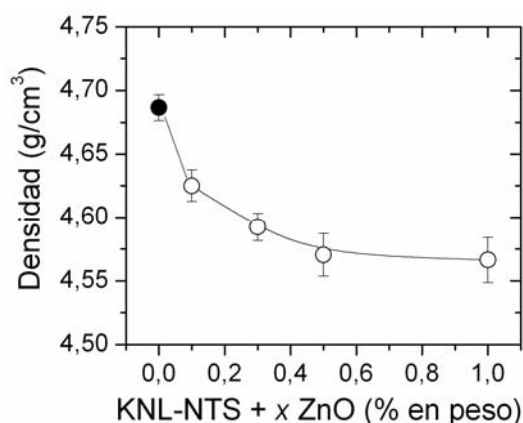


Figura.6.1 Densidad de las cerámicas KNL-NTS en función del contenido de ZnO, para las muestras sinterizadas a 1125 °C durante 16 h.

En la [figura 6.2 \(a\)](#) se representan los espectros de difracción de rayos X de las cerámicas con diferentes contenidos de ZnO. Todas las cerámicas poseen una estructura perovskita en la cual la simetría tetragonal es dominante a temperatura ambiente, sin embargo un ligero incremento de la simetría ortorrómbica se observa con el contenido de ZnO. Además de la estructura tipo perovskita, se detectó una fase secundaria en las muestras para adiciones de ZnO mayores al 0.3 % en peso. Esta fase podría ser asignada a $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$, TTB (PDF#36-0533) [1] ó $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$ (PDF#87-1856), ambos compuestos con estructura tipo bronce de wolframio. La estructura TTB es un óxido con un grupo espacial de simetría P4bm (grupo puntual de simetría: 4mm) y una temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica de ~ 420 °C [2].

La [figura 6.2 \(b\)](#) muestra la ampliación de los picos de difracción (200) y (002) de los espectros de difracción de las cerámicas KNL–NTS en función del contenido de ZnO. Para el cálculo de la relación de tetragonalidad (c/a) y el volumen de la celda unidad, los difractogramas fueron refinados mediante *fullprof* [3]. El refinamiento fue llevado a cabo aproximando la estructura experimental al grupo puntual de simetría $P4mm$ y una celda unidad primitiva polar tetragonal. Las muestras exhiben una ligera evolución de los picos (002) y (200) de difracción de rayos X con el incremento del contenido de ZnO. En la [figura 6.2 \(c\)](#) se observa la variación de los parámetros de red de la celda unidad cristalina en función del contenido de ZnO. El parámetro de red c decrece con el contenido de ZnO, mientras el parámetro de red a aumenta. Este tipo de comportamientos han sido descritos previamente para adiciones de CuO [4]. La relación de tetragonalidad (c/a), [figura 6.2 \(c\)](#), de las cerámicas decrece linealmente con el contenido de ZnO. Esta evolución estructural puede describirse por tres factores: (i) la incorporación de los cationes Zn^{2+} dentro de la estructura de la perovskita, (ii) la existencia observada de un polimorfismo de fases en los materiales basados en el sistema KNN, formado por una fase principal tetragonal y trazas de una fase residual ortorrómbica [5,6] y (iii) la presencia de una fase secundaria, en este caso tipo bronce de wolframio, observada en la [figura 6.2 \(a\)](#). La disminución de la densidad observada a altos valores de x ($x > 0.3$ % en peso) puede estar relacionado con la formación de la fase secundaria $K_3LiNb_6O_{17}$, cuya densidad teórica ~ 4.376 g/cm³ es menor que la de la fase perovskita, al igual que se observó para las composiciones *sub*-estequiométricas, pero la pequeña cantidad de ésta fase secundaria no justificaría el descenso de densidad observado.

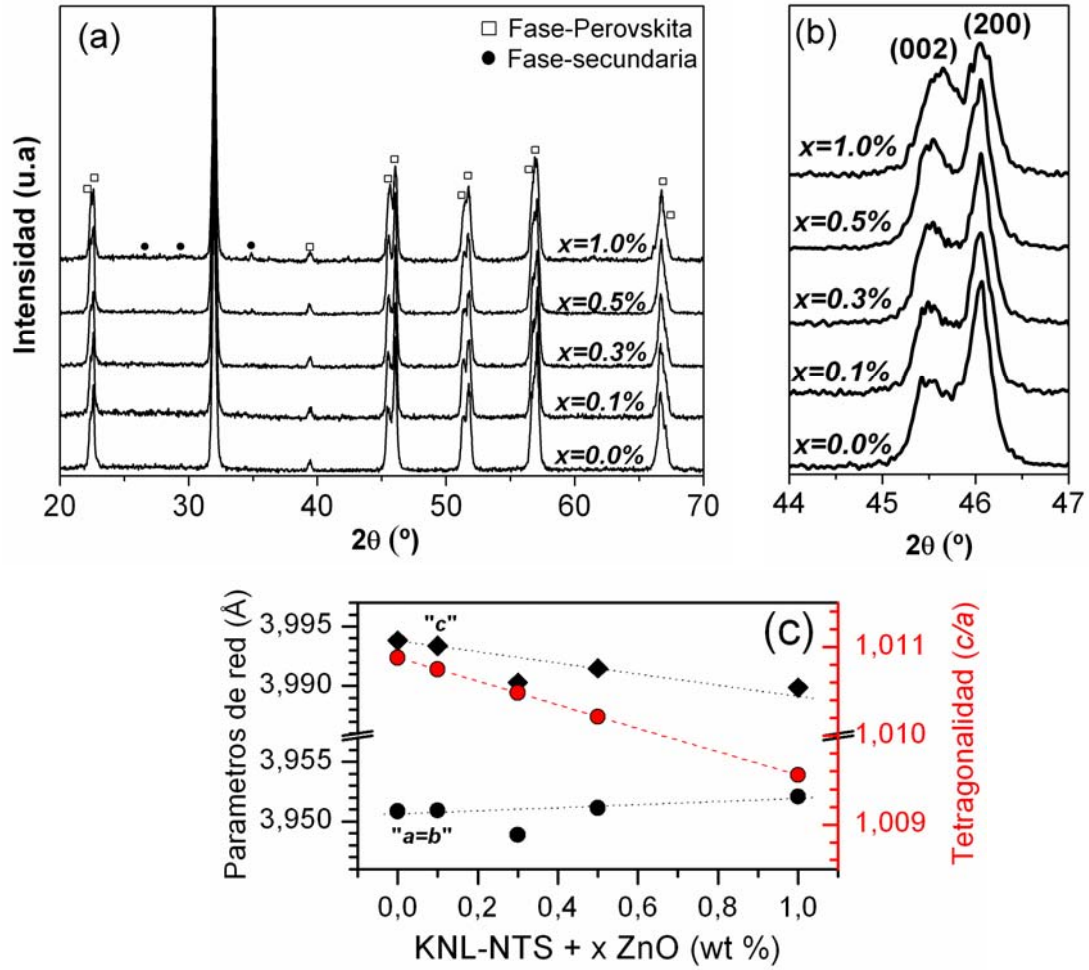


Figura.6.2 (a) Espectros de difracción de rayos X de las cerámicas KNL-NTS + x ZnO (% en peso) y (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47°. (c) Variación de los parámetros de red (símbolos negros) y de la relación de tetragonalidad (símbolos rojos), en función del contenido de ZnO.

En la [figura 6.3](#) se observan los espectros Raman de las muestras en función del contenido de ZnO. En el espectro se pueden observar los principales modos de vibración Raman del octaedro BO_6 de la perovskita [7].

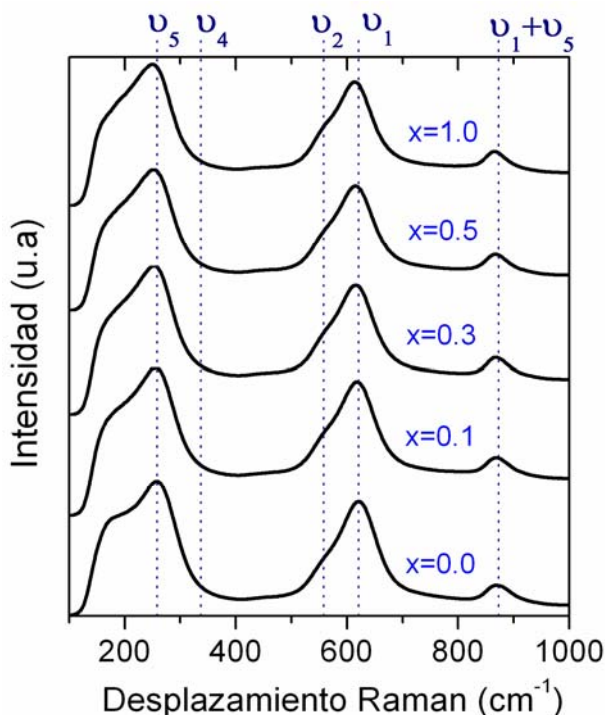


Figura.6.3 Espectros Raman de las cerámicas de KNL–NTS + x ZnO (% en peso) en función del contenido de ZnO.

La [figura 6.4 \(a\)](#) muestra la región ampliada del espectro Raman en el rango de 450 a 750 cm^{-1} de las cerámicas KNL–NTS en función del contenido de ZnO. Se pueden apreciar los modos de vibración E_g (ν_2) y A_{1g} (ν_1) [8]. El modo de vibración A_{1g} (ν_1) se desplaza hacia números de onda menores cuando aumenta el contenido de ZnO. Esta evolución se debe a que la constante de fuerza del enlace se debilita, provocando el alargamiento de la distancia de enlace entre los cationes B^{5+} y sus oxígenos coordinados en posición octaédrica dentro de la estructura perovskita. La distorsión en los ángulos O–B–O se produce por la incorporación de Zn^{2+} dentro de la estructura perovskita y la aparición de la fase secundaria con estructura bronce de wolframio.

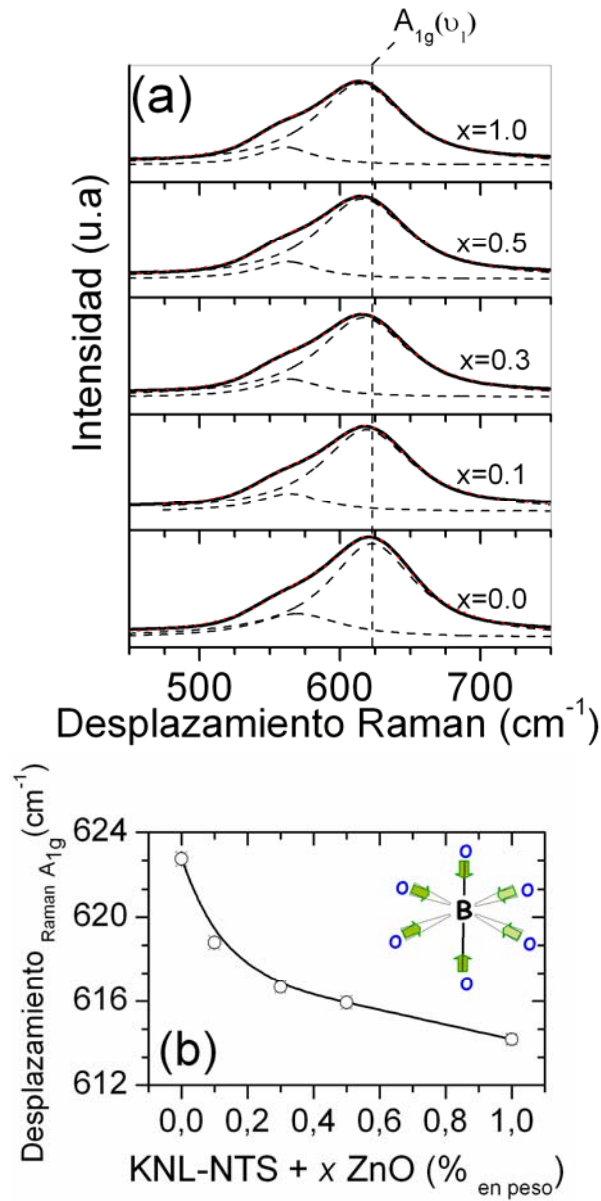


Figura.6.4 (a) Ampliación del espectro Raman en el rango entre 450 y 750 cm^{-1} de las cerámicas KNL-NTS en función del contenido de ZnO. Las curvas Lorentzian (\square) representan los modos de vibración Raman $E_g (\nu_2)$ y $A_{1g} (\nu_1)$. (b) Evolución de la banda A_{1g} en función del contenido de ZnO.

La microestructura de las cerámicas KNL–NTS en función del contenido de ZnO, sinterizadas a 1125 °C 16 h fue observada por MEB–EC [figura 6.5 \(a–f\)](#) Las micrografías, muestran la morfología típica de los sistemas de KNN-modificado, consistiendo en granos cuboidales facetados con una distribución bimodal del tamaño de grano. La microestructura de la muestra sin dopar (se ha incluido nuevamente a efectos comparativos) muestra granos equiaxiales y algunos granos de mayor tamaño sin que puedan llegar a considerarse granos de crecimiento exagerado de apariencia más rectangular. La microestructura de las muestras con 0.1% en peso de ZnO prácticamente permanece invariable con respecto a la muestra sin dopar, pero se puede apreciar un ligero incremento en la población de granos de mayor tamaño. Para contenidos superiores al 0.3 % en peso de ZnO, el número y el tamaño de los granos de mayor tamaño se ven incrementados. Además, la porosidad de las cerámicas aumenta con el contenido de ZnO, explicando la disminución de la densidad observada en la [figura 6.1](#).

El limitado crecimiento de grano, de los granos equiaxiales, puede estar asociado a la baja curvatura de los bordes, a pesar de su pequeño tamaño [\[9\]](#). Por otro lado los efectos del dopado de ZnO podrían limitar el crecimiento de grano ya que el dopante se distribuye en las etapas iniciales de la sinterización por medio del transporte en fase vapor y por difusión en borde de grano [\[10, 11\]](#).

Los granos equiaxiales presentan la típica morfología cúbica-rectangular de este sistema. En contraste, los granos de mayor tamaño poseen diferentes morfologías y con el incremento del contenido de ZnO aparecen fases segregadas dentro de los mismos. Cuando la cantidad de ZnO alcanza valores de $x \geq 0.3$ % en peso, se forman nuevas fases que puede estar relacionadas con la estructura tipo bronce de wolframio observada por DRX en la [figura 6.2](#).

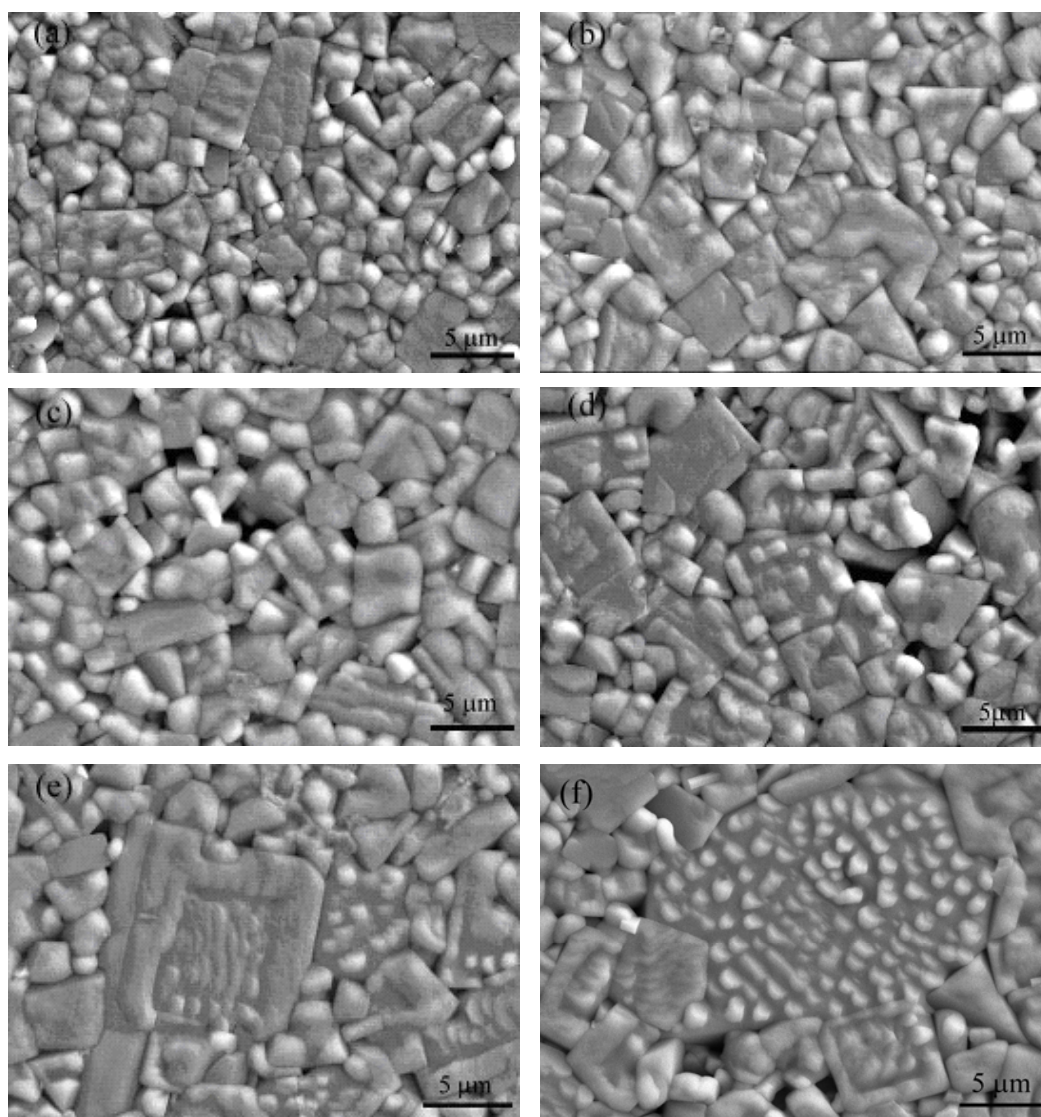


Figura.6.5 Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas KNL-NTS + x ZnO (% en peso) sinterizadas a 1125 °C durante 16 h **(a)** sin dopar **(b)** $x = 0.1$ **(c)** $x = 0.3$ **(d)** $x = 0.5$, **(e)** y **(f)** $x = 1.0$.

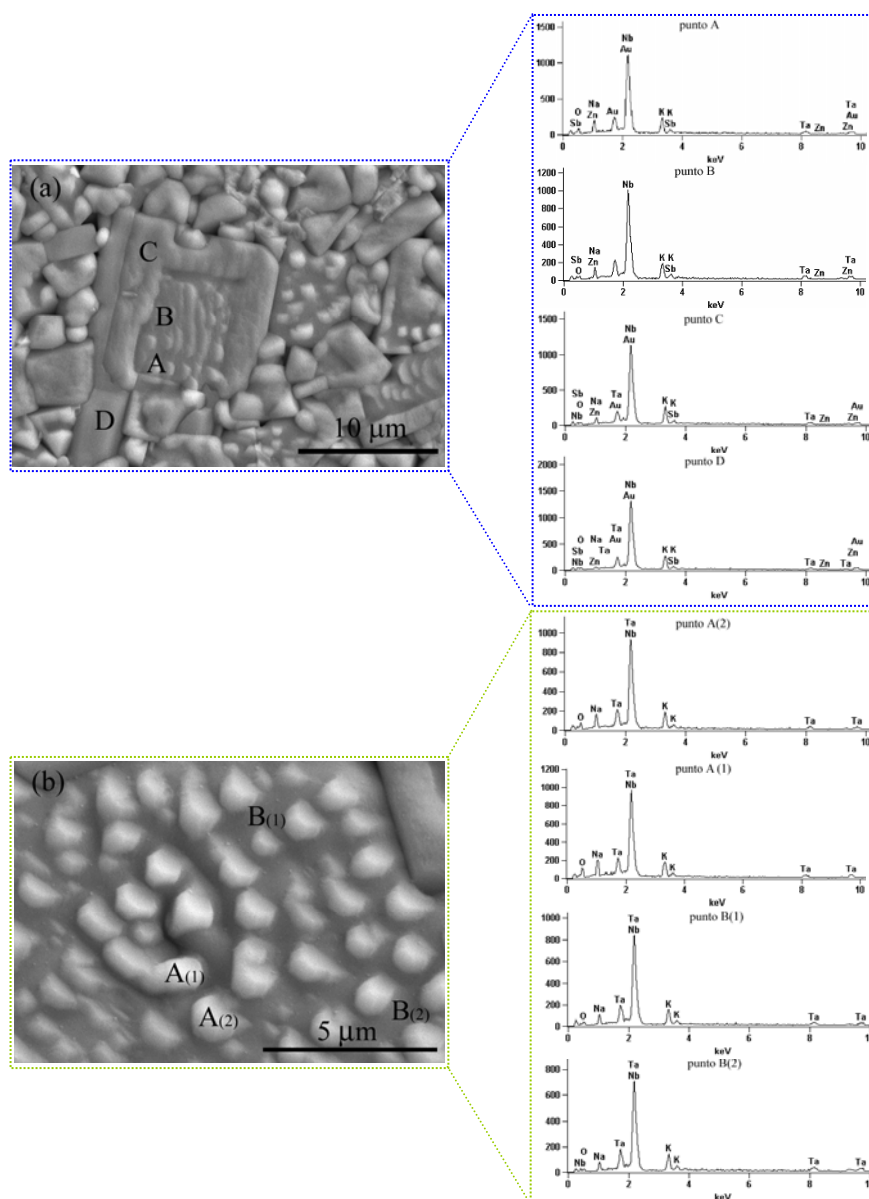


Figura.6.6 Micrografías del KNL–NTS con altos contenidos de ZnO, $x=1.0$ (a) Morfología granos de la matriz y, de los granos de mayor tamaño con presencia de fase secundaria. (b) Detalle del interior de los granos de crecimiento exagerado. Además se muestran los EDS de cada uno de los puntos marcados en las micrografías.

Una estructura tipo “Core-Shell” o *Núcleo-Coraza* aparece en estas cerámicas, especialmente en los granos de mayor tamaño, como se muestra en la [figura 6.6 \(a\)](#). Este tipo de estructuras fue descrito en sistemas basados en el KNN, por Zhen y col. [12]. Este fenómeno es

más relevante cuando el contenido de ZnO aumenta. El análisis del Espectro de Energía Dispersada de Rayos X (EDS) revela que el porcentaje atómico de los elementos varía dentro de las diferentes regiones del grano, como fue previamente descrito en KNN y otros sistemas en los que se produce crecimiento exagerado de grano [12]. La [Tabla 6.1](#) muestra el porcentaje atómico de las composiciones medidas por EDS en la muestra con un contenido del 1.0 % en peso de ZnO en las regiones marcadas de la [figura 6.6 \(a\)](#). Los resultados evidencian claras diferencias entre las diferentes regiones seleccionadas, indicando una significativa segregación de fases en la cerámica. Los granos de mayor tamaño muestran tres zonas características que llegan a ser más evidentes con el incremento en el contenido de ZnO. El núcleo de los granos de mayor tamaño está compuesto de regiones *brillantes*, con un tamaño de $\sim 1 \mu\text{m}$ [[punto A de la figura 6.6 \(a\)](#)] en una *matriz gris* [[punto B de la figura 6.6 \(a\)](#)]. El núcleo del grano está rodeado por una coraza que generalmente es parcial [[punto C de la figura 6.6 \(a\)](#)]. Además, es posible observar granos con diferente morfología a la observada para los granos equiaxiales y los granos de mayor tamaño, como se evidencia en el [punto D de la figura 6.6 \(a\)](#). Los granos de tipo D pueden estar asociado a la fase secundaria de tipo bronce de wolframio observada por DRX. Los resultados obtenidos del análisis por EDS revelan una composición similar a la de $\text{Li}_x(\text{K}_{0.78}\text{Na}_{0.22})_6(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})_{10.9}\text{O}_{30}$ con estructura bronce de wolframio, descrita por Wang y col. [13], ver [tabla 6.1](#). Los granos D muestran un alto contenido de Zn^{2+} (ver [tabla 6.1](#)), indicando que los granos de la fase secundaria están formados por la acomodación del exceso de Zn^{2+} que no pueden ser incorporados en la estructura perovskita.

Tabla. 6.1 Composición de los puntos mostrados en la figura 6.6 (a) derivada del análisis EDS.

	O	Na	K	Li	Zn	Nb	Ta	Sb	Na/K
A	58.25	16.14	6.46	—	0.15	16.68	1.62	0.70	2.50
B	62.23	10.08	5.51	—	0.12	19.46	1.77	0.83	1.82
C	61.30	8.65	8.82	—	0.00	18.93	1.77	0.54	0.98
D	63.87	2.57	9.77	—	0.53	20.53	1.74	1.00	0.26
KNL-NTS	60.00	10.40	8.80	—	0.00	17.20	2.00	0.80	1.18
composición nominal									
TTB ^{ref [13]}	63.97	2.81	9.98	—	—	19.99	2.32	0.92	0.28

Las microestructuras descritas muestran diferencias composicionales marcadas. El análisis EDS de las regiones **A** y **B** [puntos **A** y **B**, figura 6.6 (a)] revelan que dichas regiones poseen una composición similar a los granos finos de la matriz de la perovskita, pero con una mayor relación Na/K que la relación esperada de 1.18. El posible origen de este fenómeno puede estar relacionado con la volatilización de los elementos alcalinos, el principal inconveniente de los sistemas basados en el KNN. Hay que destacar que los espectros EDS se realizaron sobre muestras que se han atacado térmicamente y en las que el efecto de aumento de volumen durante el ataque térmico en superficie es evidente. Este efecto es mayor cuanto más alta es la presencia de cationes Na^+ , por otro lado las zonas más ricas en K^+ son aquellas que menos sobresalen en la microestructura. El análisis EDS de estos puntos revela la presencia de ZnO en la estructura, sugiriendo que la solución sólida de Zn^{2+} entra en el sistema. La figura 6.6 (b) muestra la ampliación de las regiones de los puntos **A** y **B**. El análisis EDS revela que la región **A** tiene una composición más rica en Na^+ que la región **B**, mostrando una relación Na/K de ~ 2.40 y ~ 1.82 respectivamente y una cantidad constante de cationes Zn^{2+} . La relación Na/K en estas dos regiones es mucho mayor que la relación nominal 1.18 de las muestras de KNL-NTS sin dopar. Este comportamiento (relacionado con el polimorfismo de fases) evidencia la coexistencia de dos fases, una fase principal con simetría tetragonal y una fase con simetría

ortorrómica. La existencia de un polimorfismo en este sistema es un aspecto que presenta controversia [6]. En este capítulo, se confirma que la presencia de cationes Zn^{2+} estabiliza la coexistencia de fases. Los posibles orígenes de un polimorfismo de fases en tales compuestos son: (i) una evolución del tamaño de grano, (ii) una evolución de la composición y (iii) una falta de homogeneidad de los iones A y B formadores de la perovskita, teniendo en cuenta que la estequiometría de estas muestras es muy compleja.

La coraza [punto C, Fig. 6.6 (a)] tiene la composición de los granos finos, con una relación Na/K alrededor de 0.98. Este valor es similar a la relación característica, composición nominal, de la fase perovskita detectada en los granos finos o equiaxiales.

La fase secundaria [punto D de la figura 6.6 (a)] muestra una relación Na/K alrededor de 0.26, mucho menor que la relación nominal de 1.18. Esta fase es una segregación composicional descrita previamente en la literatura [13]. Los granos de crecimiento exagerado están por tanto acompañados por una redistribución de los elementos (especialmente los cationes en posiciones A de la perovskita) que eventualmente precipitan y cristalizan como una fase secundaria. La formación de la estructura de tipo bronce de wolframio, fase secundaria, requiere difusión de los átomos y, por lo tanto, está favorecida si las muestras contienen ZnO. La composición de la fase de tipo bronce de wolframio puede ser formulada como una compleja solución sólida $\text{Li}_x(\text{K}_{0.78}\text{Na}_{0.22})_6(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})_{10.9}\text{O}_{30}$, como ha sido previamente descrita [13].

6.2. Propiedades Dieléctricas.

La [figura 6.7 \(a\)](#) muestra la evolución térmica de la constante dieléctrica a 100 kHz para las diferentes composiciones. Como se puede observar en la [figura 6.7 \(b\)](#) el máximo de la constante dieléctrica aumenta con la adición de ZnO, en contraste con la evolución encontrada por *Park y col.* [12] en las cerámicas de KNN dopadas con ZnO. Los resultados observados son consistentes con el cambio del tamaño de la celda unidad, indicando la incorporación de Zn^{2+} en las posiciones A de la perovskita, aspecto que produce un incremento de la temperatura de transición ferro-paraeléctrica [4]. Asimismo, la adición de ZnO produce un ensanchamiento del pico de transición ferroeléctrica-paraeléctrica y la aparición de un doble pico para adiciones de $\text{ZnO} > 0.5$ % en peso, [Fig.6.7 \(a\)](#). La presencia de este segundo pico podría estar relacionada con la aparición de la fase secundaria.

La constante dieléctrica con la temperatura para el sistema KNN-modificado, [figura 6.7 \(c\)](#), muestra una segunda transición a temperaturas entre 25–80 °C, correspondiente a la transición de fase ortorrómbica-tetragonal, $T_{\text{O-T}}$. La temperatura $T_{\text{O-T}}$ aumenta con el contenido de ZnO. Este cambio en la $T_{\text{O-T}}$ sugiere la estabilización del polimorfismo de fases [5, 6], por la incorporación del ZnO, confirmando los aspectos microestructurales y estructurales observados previamente.

La constante dieléctrica de las cerámicas de KNL–NTS + x ZnO (% en peso) se desvía de la ley de Curie-Weiss con el incremento de la adición de ZnO. La difusividad, γ , de la fase de transición puede ser determinada a partir de la ley de Curie-Weiss modificada, $1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m = C^{-1}(T - T_m)^\gamma$ [14], [15]. La [figura 6.7 \(d\)](#) muestra la representación $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas KNL–NTS con diferentes contenidos en ZnO. Todas las muestras se ajustan relativamente bien a una relación lineal. Los valores de γ fueron determinados a partir de la pendiente de la recta de los datos experimentales mediante la ley de Curie-Weiss modificada.

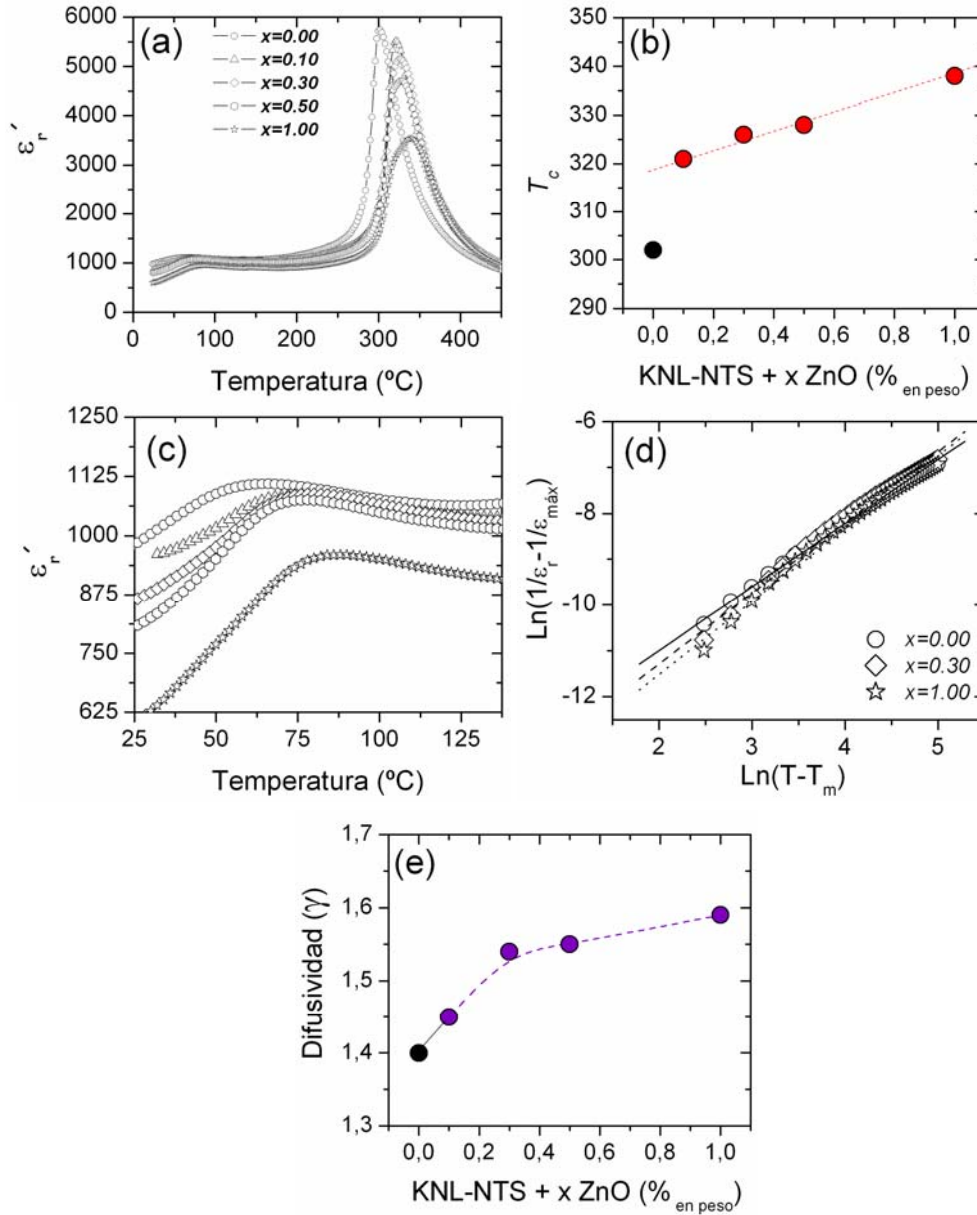


Figura.6.7 (a) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r) con la temperatura, de las cerámicas KNL-NTS con diferentes contenidos de ZnO (% en peso). (b) Evolución de la T_c en función del contenido de ZnO. (c) Temperatura de transición de fases desde la ortorrómbica a la tetragonal (T_{O-T}) de las cerámicas con diferentes contenidos de ZnO. (d) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas con contenidos de ZnO de 0.0 %, 0.3 % y 1.0 % en peso. Los símbolos denotan los datos experimentales, mientras que las líneas corresponden al ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss. (e) Difusividad, γ , de las cerámicas en función del contenido de ZnO.

Los resultados de γ en función del contenido de ZnO se representan en la [figura 6.8 \(e\)](#). En las cerámicas sin dopar el valor de γ es 1.40 y con la adición de ZnO aumenta gradualmente, [Fig. 6.7 \(e\)](#), hasta valores de 1.59. El incremento de los valores de γ indica la estabilización de una estructura con cierto desorden local y/o formación de nanoregiones que originan el comportamiento relaxor para las cerámicas KNL–NTS. Por lo tanto, el comportamiento relaxor estaría asociado al mayor desorden en posiciones A de la perovskita [\[16\]](#), como denota el incremento de la difusividad de la fase de transición, que estaría de acuerdo con la incorporación de Zn^{2+} y una menor distorsión tetragonal de la estructura.

En las [figuras 6.8 \(a\) y \(c\)](#) se muestran las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas KNL–NTS a diferentes frecuencias. La adición de ZnO produce una disminución lineal de la constante dieléctrica, [figura 6.8 \(b\)](#), acompañado por un incremento de las pérdidas dieléctricas, especialmente a bajas frecuencias. Por otro lado, las pérdidas dieléctricas a altas frecuencias están sólo ligeramente afectada por la adición de ZnO, como puede observarse en la [figura 6.8 \(d\)](#). Esta reducción en la constante dieléctrica se encuentra en contradicción con los resultados descritos sobre KNN dopado con ZnO [\[17\]](#), donde se observó un incremento de la constante dieléctrica a bajas concentraciones de dopado, mientras que para adiciones por encima de 3% molar de ZnO se observó una reducción. Estas diferencias pueden ser entendidas si consideramos que el límite de solución sólida del Zn^{2+} es menor en el sistema KNL–NTS que en el KNN. Este hecho también podría explicar la aparente divergencia en la evolución de las pérdidas dieléctricas entre ambos materiales. En el KNL–NTS se observó un incremento de las pérdidas dieléctricas con la adición de ZnO, mientras que en el KNN las pérdidas dieléctricas permanecen prácticamente inalteradas para contenidos de ZnO por debajo del límite de solución sólida y se incrementan para dopados altos.

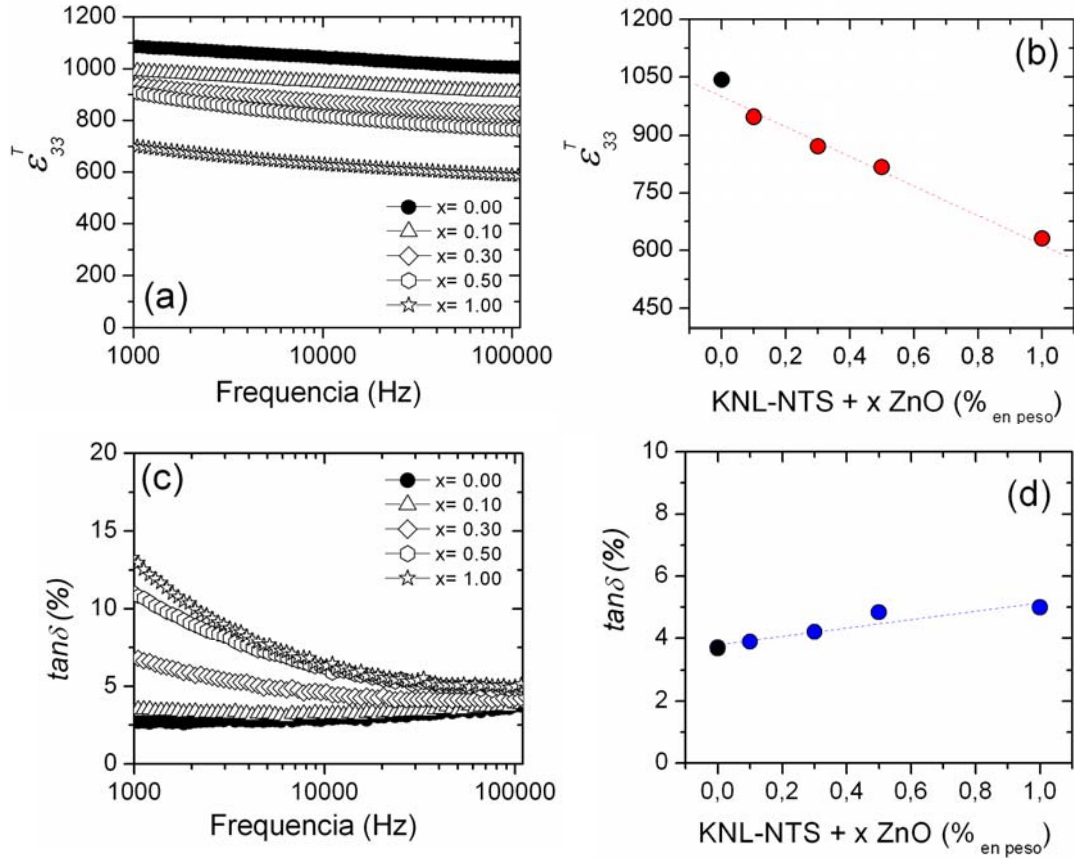


Figura.6.8 (a) Constante dieléctrica en función de la frecuencia para las cerámicas con diferentes contenidos de ZnO. (b) Evolución de la constante dieléctrica a 100 kHz. (c) Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para las cerámicas con diferentes contenidos de ZnO y (d) evolución de las pérdidas dieléctricas a 100 kHz.

La reducción de la constante dieléctrica es un resultado favorable para aplicaciones de alta potencia, ya que implica la disminución de los efectos capacitivos de los actuadores piezocerámicos. Las características microestructurales muestran tener un papel relevante en la respuesta dieléctrica observada. La coexistencia de fases en el interior de los granos de tipo coraza y la fase secundaria podrían ser los responsables del incremento de las pérdidas dieléctricas. La presencia de la fase secundaria también contribuye a la disminución de la constante dieléctrica y, eventualmente, puede ocasionar variaciones importantes en la conductividad de estos materiales.

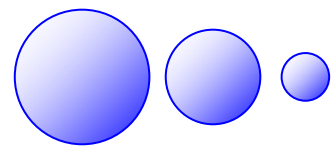
Bibliografía.

- [1] J. Tanaka, Y. Onoda, M. Tsukioka, M. Shimazu and S. Ehara, “*The RMN Study of Li Ion Motion in $K_3LiNb_6O_{17}$ and K_3LiTaO_{17}* ”. Jpn. J. Appl. Phys. 1981, **21**, 451-455.
- [2] K. Imai, M. Imaeda, S. Uda, T. Taniuchi and T. Fukuda, “*Homogeneity and SHG properties of $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ single crystals grown by micro-pulling-down technique*”. J. Cryst. Growth. 1977, **177**, 79.
- [3] J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. 2001, **26**, 12-19. (<http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>).
- [4] Enzhu Li, Hirofumi Kakemoto, Satoshi Wada and Takaaki Tsurumi, “*Influence of CuO on the Structure and Piezoelectric Properties of the Alkaline Niobate-Based Lead-Free Ceramics*” J. Am. Ceram. Soc. 2007, **90** [6], 1787–1791.
- [5] F. Rubio-Marcos, M. G. Navarro-Rojero, J. J. Romero, P. Marchet, J. F. Fernández, “*Piezoceramics properties as a function of the structure in the system $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$* ”. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq Control. In press, Corrected proof.
- [6] Y. Dai, X. Zhang and G. Zhu, “*Phase transitional behavior in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ – $LiTaO_3$ ceramics*”, Appl. Phys. Lett. 2007, **90**, 262903.
- [7] K. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo and H. Ohsato, “*Raman Scattering Study of Piezoelectric $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – $LiNbO_3$ Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7064-7067 (2005).
- [8] C. L. Du, Z. B. Gu, M. H. Lu, J. Wang, S. T. Zang, J. Zhao, G. X. Cheng, H. Heng and Y. F. Chen, “*Raman spectroscopy of (Mn, Co)-codoped ZnO films*” J Appl Phys. **99** 123515. (2006).
- [9] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J. F. Fernandez, “*Sintering and Properties of lead-free $(K,NaLi)(Nb,Ta,Sb)O_3$ Ceramics*”. J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 4125-4129 (2007).
- [10] A. C. Caballero, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, Y. M. Chiang, “*Grain growth control and dopant distribution in ZnO-doped $BaTiO_3$* ”, J. Am. Ceram. Soc. 1998, **81**, 939-944.
- [11] F. Rubio-Marcos, A. Quesada, M. A. García, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, M. S. Martín-Gonzalez, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández, “*Some clues about the interphase reaction between ZnO and MnO_2 oxides*”, Journal of Solid State Chemistry. In press, Corrected proof, doi:10.1016/j.jssc.2009.02.009.
- [12] Yuhua Zhen and Jing-Feng Li, “*Abnormal Grain Growth and New Core–Shell Structure in $(K,Na)NbO_3$ -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. 2007, **90** [11], 3496–3502.
- [13] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein and N. Setter, “*High-Temperature Instability of Li- and Ta-Modified $(K,Na)NbO_3$ Piezoceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. 2008, **91**, 1962-1970.
- [14] K. Uchino and S. Nomura, “*Critical exponent of the Dielectric Constants in Diffused Phase Transition Crystal*”, Ferroelectr. Lett. Sect. 1982, **44**, 55-61.

- [15] G. A. Smolensky, "*Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition*", J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl). 1970, **28**, 26–37.
- [16] J. F. Fernández, A. C. Caballero, M. Villegas, J. de Frutos and L. Lascano, "*Relaxor behavior of $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x=2,3$) Aurivillius ceramics*", Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 4811.
- [17] S-H. Park, C-W. Ahn, S. Nahm, J-S. Song, "*Microstructure and Piezoelectric Properties of ZnO-added ($Na_{0.5}K_{0.5}$) NbO_3 Ceramics*", Jap. J. Appl. Phys. 2004, **43**, 1072-1074

Capítulo 7

Influencia de la temperatura en el proceso de polarización del KNL-NTS



7.1 Estudio de la influencia de la temperatura en el proceso de polarización del sistema KNN modificado.

7.1.1 Dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura.

En la Fig.7.1 se muestra la dependencia con la temperatura de la parte real (a) e imaginaria (b) de la constante dieléctrica para el KNL–NTS sin polarizar, a diferentes valores de frecuencia. A ~ 300 °C, tanto en la parte real como en la imaginaria, se observa un máximo que corresponde a la transición de fase ferroeléctrica tetragonal a paraeléctrica pseudo-cúbica [1]. Alrededor de la temperatura ambiente (la región se ha señalado en la figura con un círculo) se observa un comportamiento anómalo en la respuesta dieléctrica. La anomalía se identifica por un pequeño máximo en ϵ' entre 30 y 80 °C y un máximo en ϵ'' a temperaturas ligeramente inferiores. Además, ϵ' muestra una zona de estabilidad térmica que llega incluso hasta los 130 °C. Es bien conocido que el (K,Na)NbO₃ presenta una transición de la fases ferroeléctricas, de la fase ortorrómbica a la fase tetragonal, T_{O-T} , a una temperatura próxima a los 200 °C [2]. En el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta)O₃ la temperatura de la transición de la fase ortorrómbica a tetragonal disminuye debido a que la adición de Li⁺ estabiliza la fase tetragonal [3]. Recientemente se ha evidenciado que en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ la transición de fase T_{O-T} se sitúa en la proximidad de la temperatura ambiente y que existe una región de frontera de fase morfotrópica (MPB) donde coexisten las fases ortorrómbicas y tetragonal y por ello las propiedades de estos materiales presentan valores máximos a temperaturas alrededor de la temperatura ambiente [4]. Esta justificación de la mejora en las propiedades de este sistema en base a la existencia de una MPB, sin embargo no explicaría que las variaciones en la temperatura T_{O-T} con la composición. Por este motivo, otros autores proponen un posible comportamiento polimórfico de fases [5,6], que explicaría las variaciones en la T_{O-T} en función de la composición.

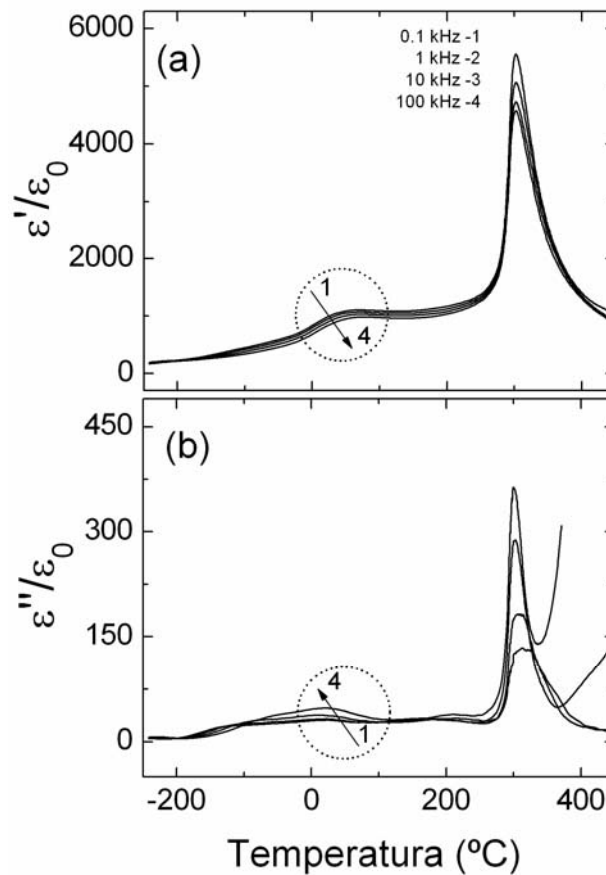


Figura.7.1 Parte real (a) y parte imaginaria (b) de la constante dieléctrica relativa en función de la temperatura, desde muy baja temperatura hasta la transición ferro-paraeléctrica.

En la [figura 7.2 \(a-b\)](#) se observa con mayor detalle la dependencia con la temperatura de ϵ' y ϵ'' en la región entre 20 y 400 K, para las muestras sin polarizar. Destacar el detalle el comportamiento anómalo en la ϵ'' cerca de temperatura ambiente, muy marcado debido a la inversión que ocurre en la dependencia con la frecuencia entre los -125 °C y los -75 °C. En estas figuras es posible observar, además, la presencia de una anomalía en la respuesta dieléctrica a muy baja temperatura alrededor de los -175 °C, que se manifiesta por un cambio en la dispersión en frecuencia tanto en la ϵ' como en la ϵ'' . La transición T_{O-T} está caracterizada por tener lugar en un rango de temperaturas y ser dependiente con la frecuencia, asimilándose por

tanto a un comportamiento de tipo relaxor. Este tipo de transición no es común entre dos fases ferroeléctricas ya que las transiciones relaxoras son transiciones no desplazativas, dándose habitualmente en una fase cúbica o pseudocúbica en donde los procesos de nucleación de dominios ferroeléctricos de la fase polar se producen mediante nanoregiones que necesitan una reducción importante de la temperatura para crearse y estabilizarse. Una coexistencia de fases tipo MPB no implicaría dependencia con la frecuencia ya que la fase tetragonal transformaría a la fase ortorrómbica de forma desplazativa y no por transición de orden–desorden. La posible influencia de distribuciones de tensiones en la estructura que generaran diferentes temperaturas T_{O-T} no justificaría así mismo este comportamiento.

La [figura 7.2 \(c–d\)](#) muestra la dependencia de la parte real ϵ' e imaginaria ϵ'' de la permitividad dieléctrica con la temperatura, para las cerámicas de KNL–NTS polarizada a 25 °C. La transición T_{O-T} en las muestras polarizadas sufre cambios significativos con respecto a la muestra sin polarizar. El aumento de la difusividad de la transición de fase revela que la transición T_{O-T} experimenta un cambio parcial después del proceso de polarización. Este tipo de cambios están asociados a cambios en la estructura cristalina inducidos por el proceso de polarización. Este fenómeno ha sido comúnmente observado en composiciones basadas en PZT comercial, donde la muestra sinterizada presenta habitualmente fase romboédrica como fase principal, y tras el proceso de polarización la estructura cristalina mayoritaria es la fase tetragonal.

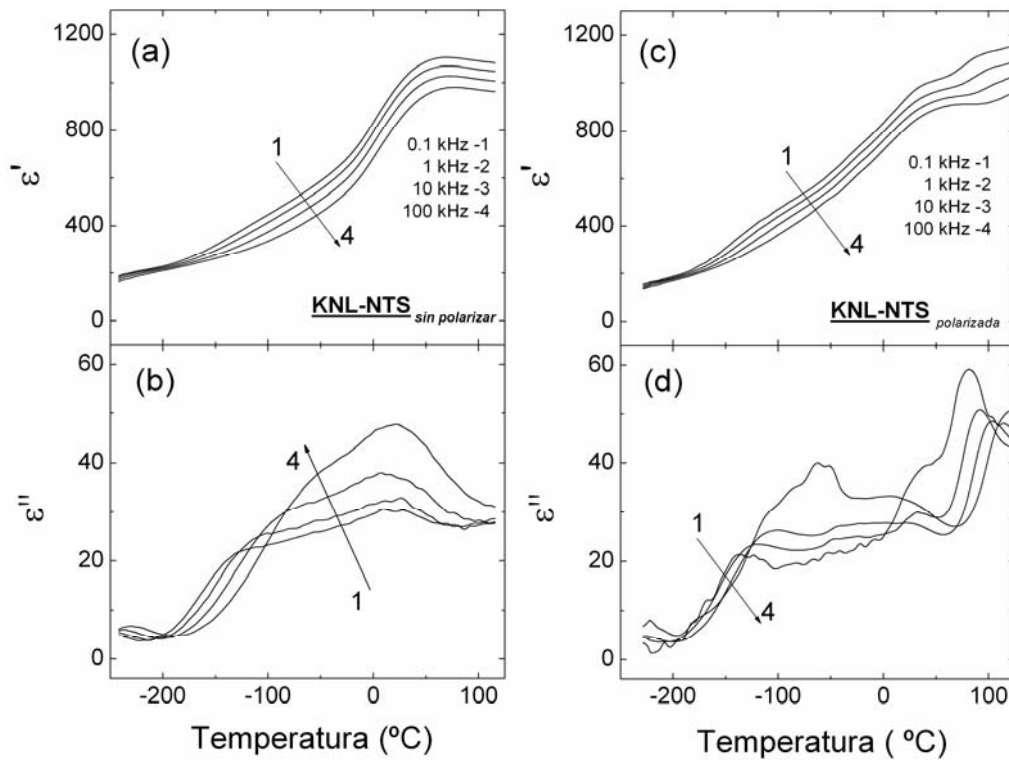


Figura.7.2 Ampliación de la parte real (a) e imaginaria (b) de la constante dieléctrica relativa frente a la temperatura de las cerámicas KNL–NTS-sin polarizar en la región de la transición T_{O-T} . Parte real (c) e imaginaria (d) de la constante dieléctrica relativa frente a la temperatura de las cerámicas KNL–NTS-polarizadas, en la región de la transición T_{O-T}

7.1.2 Dependencia de las propiedades ferroeléctricas con la temperatura.

Los ciclos de histéresis ferroeléctricos (P-E) para las cerámicas de KNL–NTS obtenidos a temperaturas comprendidas entre 0 °C y los 120 °C, se muestran en la [Figura 7.3 \(a\)](#). Las muestras presentan buenos ciclos de histéresis a cualquier temperatura, revelando el carácter ferroeléctrico de estas cerámicas. Como se observa en el inserto de la [Fig. 7.3 \(a\)](#), la Polarización Remanente, P_r , decrece con el aumento de la temperatura de polarización. Los valores de P_r y el campo coercitivo E_c extraídos a partir de los ciclos de histéresis, se muestran

en la [Figura 7.3 \(b\)](#). Se puede comprobar que la temperatura afecta significativamente a las propiedades ferroeléctricas de las cerámicas de KNL–NTS. El aumento de la temperatura produce una disminución casi lineal de la polarización remanente, acompañada de una evolución del campo coercitivo. Se observa que la temperatura de polarización óptima se encuentra en las proximidades de la temperatura ambiente. A esta temperatura, las cerámicas presentan elevados valores de polarización remanente y campos coercitivos bajos. Un campo coercitivo bajo debe favorecer la conmutación y reorientación de los dominios ferroeléctricos. A temperaturas de 0 °C, la P_r es ligeramente superior, pero su campo coercitivo es ~ 16 % superior al obtenido a temperatura ambiente. Para las temperaturas usuales de polarización de este tipo de materiales ~120 °C, la polarización remanente se reduce en ~ 20 % si se compara con la obtenida a temperatura ambiente y el campo coercitivo presenta valores superiores o prácticamente iguales a los obtenidos a temperatura ambiente. La existencia de la transición de fases, T_{O-T} , cerca de la temperatura ambiente influye claramente sobre las propiedades ferroeléctricas del material. Con la finalidad de estudiar el efecto de la temperatura de polarización en la reorientación de dominios, se seleccionaron las temperaturas de 25 °C y 120 °C por presentar ambas un valor de campo coercitivo bajo.

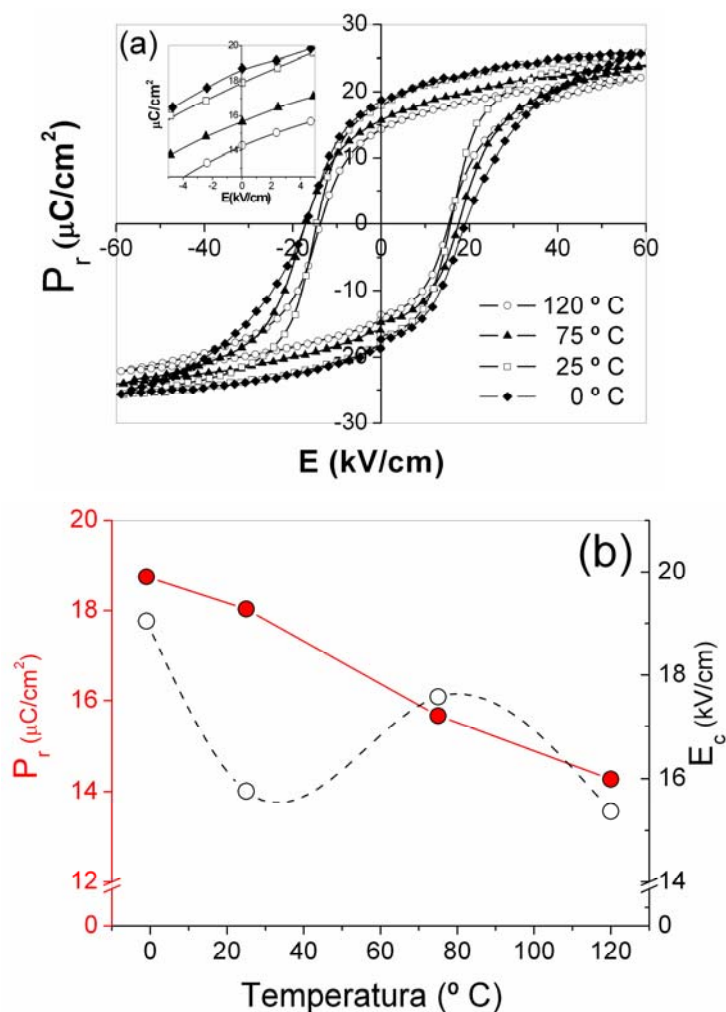


Figura.7.3 (a) Ciclos de histéresis de las cerámicas KNL–NTS como función de la temperatura. (b) Polarización Remanente (P_r) y Campo coercitivo (E_c) en función de la temperatura. El inserto de la figura (a) muestra en detalle la evolución de la polarización remanente a diferentes temperaturas.

7.1.3 Cálculo de la reorientación de dominios de 90 ° mediante DRX.

La figura 7.4 (a) muestra los espectros de difracción de rayos X de las muestras polarizadas y sin polarizar. La estructura cristalina de las muestras sinterizadas a 1125 ° C durante 16 h, es de tipo perovskita con una fase de simetría tetragonal mayoritaria y trazas de

una fase de simetría ortorrómbica. Para identificar la estructura cristalina de las muestras, las líneas de reflexión {200} fueron medidas empleando un barrido lento a 0.25 °/min a temperatura ambiente [Fig. 7.4 (b)]. Los parámetros de red obtenidos son: $a = b = 3.9514 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, $c = 3.9965 \pm 0.0003 \text{ \AA}$, $V = 62.399 \pm 0.007 \text{ \AA}^3$ y una relación de tetragonalidad $a/c = 1.0114$. A partir de los espectros de difracción, Fig. 7.4 (b), se constata que la estructura perovskita presenta una simetría tetragonal predominante en todos los casos. Las muestras presentan una ligera evolución de los picos de difracción (002) y (200), debido a la reorientación de los dominios ferroeléctricos presentes en la simetría tetragonal, tras el proceso de polarización. Puesto que la inversión de los dominios de 180 ° no afecta a la intensidad de los picos de DRX, el cambio en la relación de intensidades I_{200}/I_{002} refleja la reorientación de los dominios de 90 ° durante el proceso de polarización. Para el cálculo del porcentaje de dominios de 90 ° que se reorientan, N , durante el proceso de polarización se utilizó la siguiente ecuación [7]:

$$N = \frac{R - R'}{R + 2R'} \quad (1)$$

donde R y R' corresponden a la relación I_{002}/I_{200} obtenida antes y después del proceso de polarización, respectivamente. Los resultados obtenidos y las propiedades piezoeléctricas se detallan en la tabla 7.1. Puede observarse que los valores de N presentan una ligera diferencia dependiendo de la temperatura de polarización. El valor de N para las muestras polarizadas a 120 °C es del 36 %, mientras que este valor es del 34 % para las muestras polarizadas a temperatura ambiente.

A partir de estos resultados cabría esperar un ligero aumento de las propiedades piezoeléctricas en las muestras polarizadas a 120 °C. Sin embargo, se observó lo contrario, tabla 7.1. Por lo tanto, la mejora de las propiedades piezoeléctricas de estos materiales no puede ser explicada exclusivamente en base a la reorientación de los dominios de 90 °.

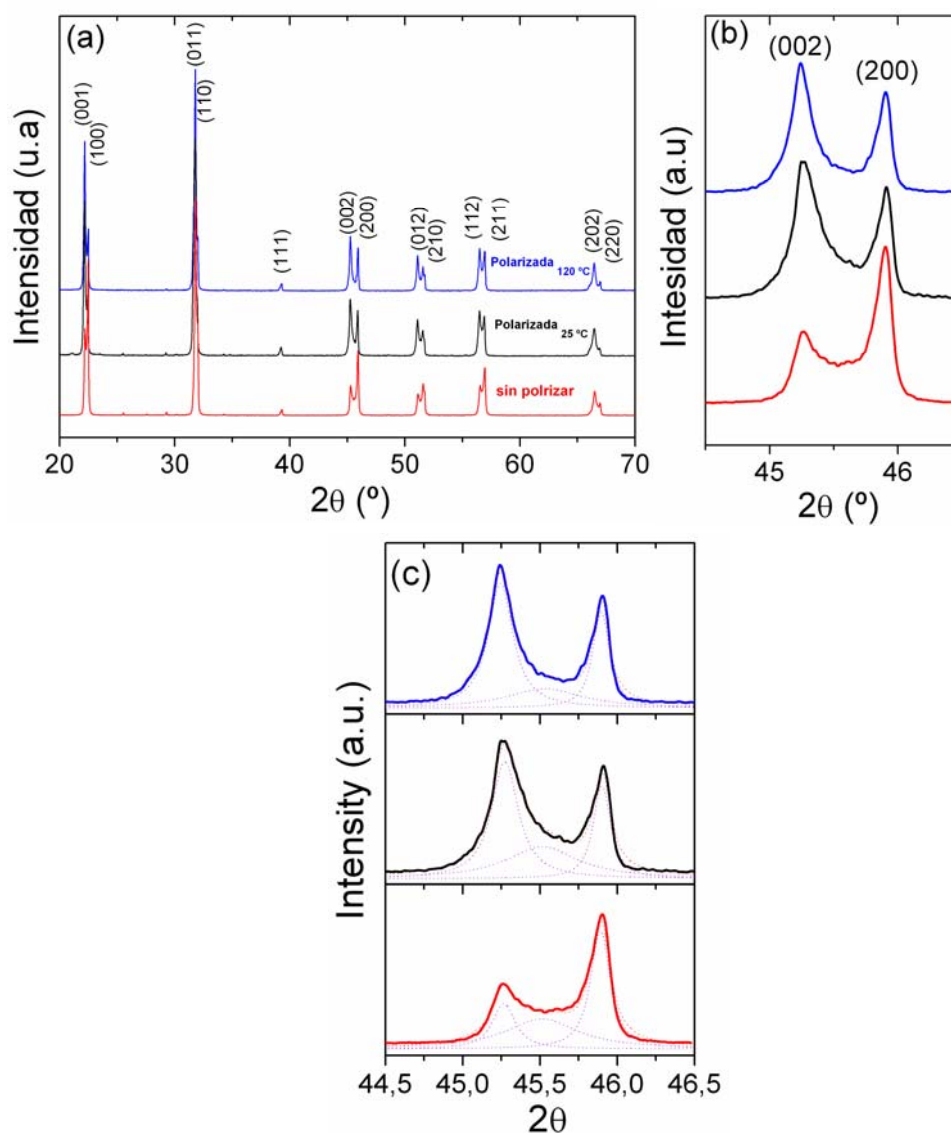


Figura.7.4 (a) Espectros de difracción de rayos X de las cerámicas KNL-NTS antes y después de polarizar a diferentes temperaturas. (b) Ampliación del espectro de DRX en la región 2θ donde se encuentran los picos (002) y (200). (c) Deconvolución de los picos de DRX en la región 2θ entre 44.5 y 46.5° . Las curvas Lorentzianas (---) representan los picos correspondientes a la fase tetragonal y ortorrómbica de las diferentes muestras.

Tabla. 7.1 Porcentaje de dominios reorientados de 90 °, N , valores de los coeficientes piezoeléctricos, d_{33} , y de la constante electromecánica planar, k_p , para las cerámicas KNL-NTS polarizadas a diferentes temperaturas.

Muestras	$I_{(002)}/I_{(200)}$	N (%)	$d_{33}(\text{pC/N})$	k_p
KNL-NTS sin polarizar	2.07 (R)	---	---	---
KNL-NTS polarizada -298 K	0.81 (R_1')	34	270 ± 5	0.48 ± 0.02
KNL-NTS polarizada -393 K	0.79 (R_2')	36	240 ± 4	0.43 ± 0.02

La transición T_{O-T} cercana a temperatura ambiente y, como consecuencia, la coexistencia de fases entre una fase mayoritaria de simetría tetragonal y una ortorrómbica, influye claramente en las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas de KNL-NTS. Desde el punto de vista cristalográfico, existen doce posibles orientaciones de dominio en la estructura perovskita con simetría ortorrómbica, a causa de su polarización espontánea a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle_c$. Además, existen seis posibles estados de orientación de dominio en una perovskita con simetría tetragonal a causa de su polarización espontánea a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle_c$. Por lo tanto, cuando la fase tetragonal y ortorrómbica coexisten, como ocurre en las cerámicas de KNL-NTS, hay dieciocho posibles estados de orientación de dominios; dominios de, 180 °, 90 ° y de no-180 °. Las muestras polarizadas a 120 °C presentan, principalmente, simetría tetragonal durante el proceso de polarización. No obstante, cuando la cerámica se enfría hasta temperatura ambiente en ausencia del campo eléctrico externo aplicado, parte de la estructura cristalina del material se convierte a una simetría ortorrómbica. La nucleación de los dominios de 180 ° y de no-180 ° (provenientes de la fase ortorrómbica) ocurren bajo la presencia de un campo eléctrico local originado por la orientación de los dominios de 90 ° de la fase tetragonal. Por otro lado, la polarización a 25 °C debería afectar a

ambos dominios: los provenientes de la fase tetragonal y los de la fase ortorrómbica. La naturaleza relaxora de la transición T_{O-T} implica que la nucleación de los dominios ortorrómbicos debe ser producida a través de la existencia de nano-regiones que crecen bajo el campo eléctrico aplicado a partir de dominios estables. Este mecanismo favorecería la relajación de tensiones de los dominios de 90° tetragonales y de los no- 180° de la fase ortorrómbica durante la reorientación de dominios. La coexistencia de fases también beneficiará el proceso de polarización debido al mayor número de posibles reorientaciones de dominios.

En la [figura 7.4 \(b\)](#) se observa como las muestras polarizadas presentan un hombro en el pico de difracción (002) correspondiente a la presencia de la fase ortorrómbica. Si comparamos entre ambas muestras polarizadas este hombro es más pronunciado para la muestra polarizada a 25°C . La [figura 7.4 \(c\)](#) muestra los picos de DRX deconvolucionados como la suma de tres funciones Lorentzianas (---) asignado a cada uno de ellos los picos de difracción (002) y (200) de la fase tetragonal y el pico de difracción correspondiente a la nucleación de la fase ortorrómbica. Confirmado que el hombro ó pico correspondiente a la fase ortorrómbica es más relevante en la muestra polarizada a 25°C , siendo su área un 12 % mayor que la del mismo pico de la muestra polarizada a 120°C . La estabilización de la fase ortorrómbica de la muestra polarizada a 25°C , favorece la reorientación de dominios provenientes de dicha simetría y, por tanto, están en el origen del aumento de las propiedades piezoeléctricas del material.

7.1.4 Estudio de la tensión estructural mediante Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman de las cerámicas de KNL-NTS, antes y después del proceso de polarización a diferentes temperaturas, se representan en la [figura 7.5 \(a\)](#). Además, se muestra el espectro Raman de los polvos de KNL-NTS obtenidos mediante la molienda de las muestras sin polarizar (de aquí en adelante nos referiremos a ellos como polvos-sin polarizar) para su

comparación. Los principales modos de vibración están asociados al octaedro BO_6 de la estructura perovskita [8]. Como ha sido explicado en profundidad durante los capítulos anteriores, los modos de vibración Raman $A_{1g} (\nu_1)$ y $F_{2g} (\nu_5)$ son detectados como modos de vibración intensos. La figura 7.5 (b) muestra en detalle la región entre 500 y 700 cm^{-1} , zona donde aparece el modo $A_{1g} (\nu_1)$ [8, 9], y donde el espectro fue deconvolucionado como la suma de dos funciones Lorentzianas (---), asignando a cada una de ellas los modos de vibración Raman $E_g (\nu_2)$ y $A_{1g} (\nu_1)$, respectivamente. El modo de vibración $A_{1g} (\nu_1)$ se desplaza hacia menores frecuencias debido a la disminución de la constante de fuerza del enlace a consecuencia del alargamiento de la distancia de enlace entre los cationes B^{5+} y sus oxígenos coordinados [9]. Una reciente revisión realizada por Gouadec y Colombari [10], establece una correlación entre los desplazamientos de las bandas Raman y cambios en las tensiones estructurales de los materiales.

Las cerámicas sin polarizar muestran el mayor desplazamiento de la banda $A_{1g} (623 \text{ cm}^{-1})$ cuando se comparan con los polvos sin polarizar (615 cm^{-1}). Este efecto tiene su origen en la distorsión tetragonal de la celda cristalina, que produce la aparición de los dominios ferroeléctricos que distribuyen las tensiones dentro de los granos [11]. La molienda de la cerámica sin polarizar para convertirla en polvo, reduce la tensión estructural interna de las cerámicas, provocando un menor desplazamiento de los modos de vibración Raman. En el estudio del porcentaje de dominios de 90° que se reorientan durante el proceso de polarización se pudo observar que, en ambas muestras polarizadas a distintas temperaturas, la conmutación de dominios de 90° es muy similar. Por esa razón, la mejora en las propiedades piezoeléctricas atribuida a la estabilización de la fase ortorrómbica en la muestra polarizada a temperatura ambiente conlleva una disminución de las tensiones en el material. La aparición de dominios de 180° provenientes de la fase ortorrómbica estabilizados en presencia de un campo eléctrico

está favorecida por poseer un mayor número de estados de orientación en los que conmutar, que de esta forma contribuyen a la reducción de la tensión estructural del sistema.

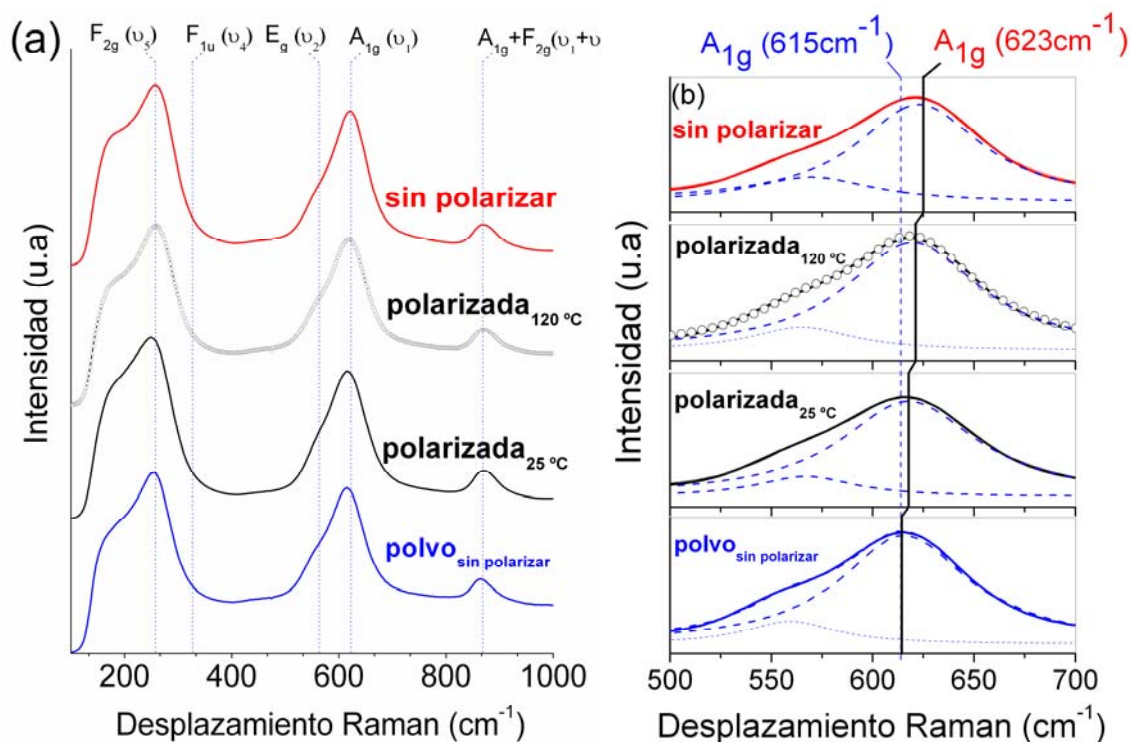


Figura.7.5 (a) Espectros Raman de las cerámicas KN-LNTS sin polarizar y polarizadas a diferentes temperaturas (b) Ampliación del espectro de Raman en la región entre 500 y 700 cm^{-1} , zona correspondiente a los modos de vibración E_g y A_{1g} .

7.2 Estudio de las contribuciones extrínsecas y de la respuesta no lineal del KNN modificado.

7.2.1 Dependencia de las propiedades macroscópicas con la temperatura.

De forma general la [figura 7.1 \(a–b\)](#) y en particular la [figura 7.2 \(a\)](#) muestran la dependencia de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica con la temperatura. De esta forma pudimos observar las dos anomalías características de las cerámicas de KNL–NTS. Respecto a la anomalía próxima a temperatura ambiente, la [Fig. 7.6](#) muestra la dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica, ϵ'_{33} y las pérdidas dieléctricas, $\tan\delta_e$, medidas a 1 kHz y muy bajo campo. En las cercanías de la temperatura ambiente 50 °C [Fig. 7.6 \(a\)](#), se observa un máximo de la constante dieléctrica justo en el entorno donde coexisten las fases ferroeléctricas ortorrómbica y tetragonal. A temperatura ambiente la constante dieléctrica adquiere valores de 1010 y $\tan\delta_e$ es sólo un 8% menor que el valor del máximo. Por su parte, en las pérdidas dieléctricas, [Fig. 7.6 \(b\)](#), se observa un máximo a -135 °C y a partir de este valor se aprecia una disminución gradual cuyo mínimo coincide con el valor del máximo en ϵ' . A temperatura ambiente las pérdidas dieléctricas son del 3 %, valor ligeramente superior al de un PZT blando.

En la literatura se acepta la existencia de dos mecanismos que contribuyen a la respuesta de los materiales cerámicos piezoeléctricos. El primero de ellos, denominado efecto intrínseco, está asociado a la polarización de la celda unidad del material y es la única respuesta que tendría el material si fuese mono-dominio. El segundo, denominado efecto extrínseco, se define como toda respuesta diferente de la intrínseca, aunque es bastante aceptado en la literatura que la mayor contribución a este efecto extrínseco se debe al movimiento de las paredes de dominio y

a su interacción con los defectos de la red [12]. Zhang y *col.* demuestran que el aporte del efecto intrínseco a la respuesta del material puede considerarse constante con la temperatura. Por otro lado, estos autores evidencian que el efecto extrínseco es una función que depende fuertemente de la temperatura [12]. Si el efecto extrínseco tiende a anularse a temperaturas próximas al cero absoluto ($T = -273\text{ }^{\circ}\text{C}$), entonces, a muy bajas temperaturas, la respuesta del material puede considerarse únicamente debida a efectos intrínsecos. De esta forma se puede deducir que el efecto intrínseco asociado a la permitividad en el KNL–NTS es del orden de 200 y que el aporte de la contribución extrínseca a la respuesta dieléctrica a temperatura ambiente es $\sim 80\%$.

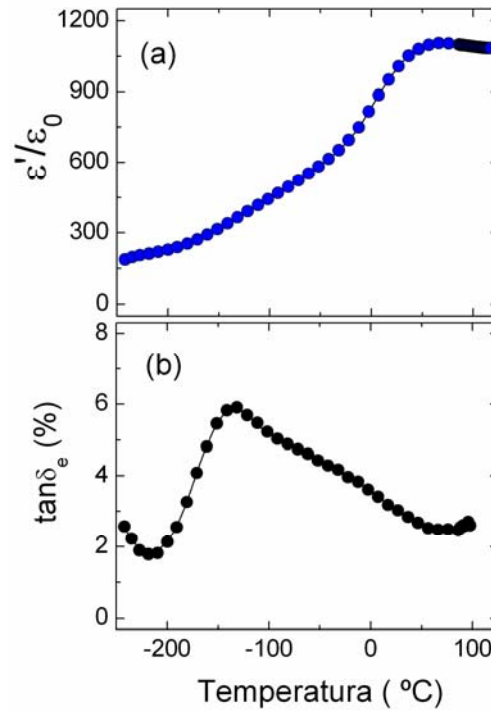


Figura.7.6 Constante dieléctrica **(a)** y pérdidas dieléctricas **(b)** en función de la temperatura, medidas a 1 kHz.

La dependencia con la temperatura de la complianza, s_{11}^E y de las pérdidas mecánicas, $\tan\delta_m$, se presenta en la Fig. 7.7. En el valor de la complianza se observa un máximo suave alrededor de la temperatura ambiente, mientras que en las pérdidas aparece un máximo de casi

el 5 % a -105 °C que disminuye hasta el 2% a temperatura ambiente, valor comparable al de un PZT blando. El máximo en la complianza a temperatura ambiente debe estar asociado a la coexistencia de las fases ortorrómbica y tetragonal, como se ha verificado en la respuesta dieléctrica.

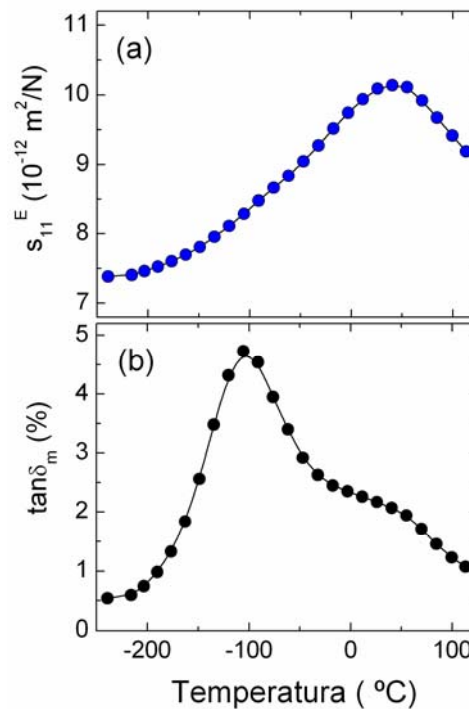


Figura.7.7 Variación con la temperatura de la complianza (a) y de la tangente de pérdidas mecánicas (b).

En la [Figura 7.8](#) se observa la variación del coeficiente piezoeléctrico d_{31} y el coeficiente de acoplo electromecánico k_{31} con la temperatura. Se observa un elevado valor del coeficiente piezoeléctrico a temperatura ambiente ya que este valor se debe en su mayoría al aporte de la contribución extrínseca (un 70% en este caso). Es importante destacar que el coeficiente de acoplo electromecánico k_{31} presenta un rango de temperaturas con cierta estabilidad térmica, -105 – 45 °C. A pesar de que el material estudiado no alcanza los altos valores de las propiedades electromecánicas de un PZT comercial, cabe destacar que sus

propiedades no se alejan excesivamente de los valores deseados. El aún elevado valor de las pérdidas dieléctricas, así como el moderado valor del coeficiente de acoplo, pueden optimizarse con los cambios adecuados en la microestructura del material, a partir de la adición de dopantes y ligeros cambios en la composición [13].

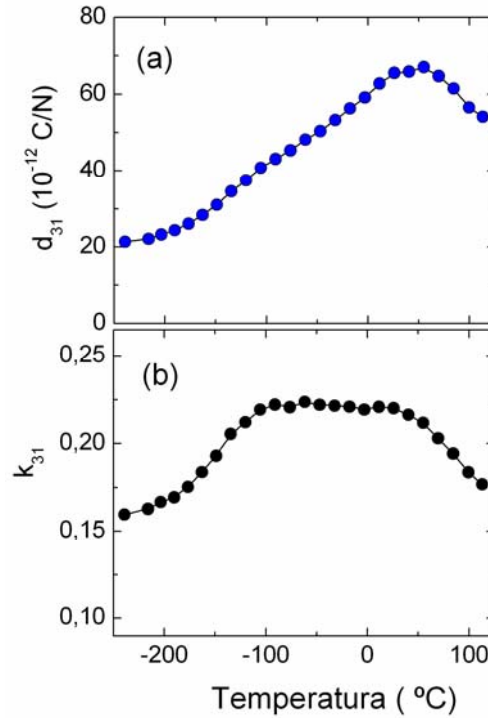


Figura.7.8 Variación con la temperatura del coeficiente piezoeléctrico d_{31} (a) y del coeficiente de acoplo electromecánico k_{31} (b).

La Figura 7.9 muestra la relación entre la variación de los coeficientes piezoeléctrico y elástico en función de la temperatura (tramo A-B). El punto A, que corresponde al mínimo de temperatura, permite obtener el coeficiente piezoeléctrico intrínseco, $e_{int} = (d_{int}/s_{int})$. Por otro lado, la pendiente de la recta que une los puntos A y B, que se obtiene al aumentar la temperatura hasta llegar a la temperatura ambiente en B, corresponde al coeficiente

piezoeléctrico $e_T = (\Delta d / \Delta s)$. A partir de los resultados se obtienen los valores $e_{int} = 3.0$ y $e_T = 16$; valores que son similares a los encontrados en cerámicas comerciales PZT de tipo blando [14].

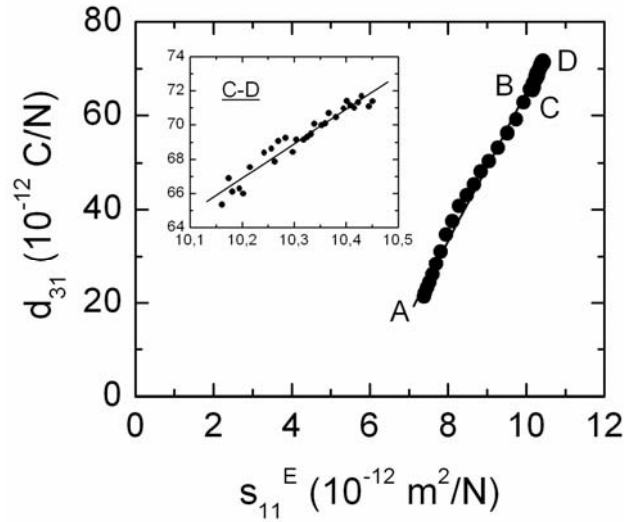


Figura.7.9 Variación del coeficiente piezoeléctrico d_{31} frente a la complianza s_{11}^E , al variar la temperatura (puntos entre A y B) y al variar el nivel de excitación de la señal en la resonancia (puntos entre C y D). En el inserto se ha representado en una mejor escala los puntos correspondientes al tramo C-D.

7.2.2 Respuesta no lineal del KNL-NTS.

El modelo de Rayleigh se usa para describir la no linealidad piezoeléctrica asumiendo como mecanismo subyacente el movimiento de las paredes de dominio [15,16]. Aunque no existen claras evidencias del movimiento de las fronteras de fase, en algunos trabajos se menciona la posibilidad de que en composiciones ferroeléctricas cercanas a la frontera de fase morfotrópica, MPB, donde la energía libre de las fases vecinas es similar, la frontera entre las diferentes fases pueden ser movida mediante la aplicación de campos eléctricos elevados contribuyendo a las propiedades microscópicas, de la misma forma que lo hace el movimiento de las paredes de dominio [15, 17]. No obstante y como se ha demostrado previamente este

fenómeno se produce de forma análoga en presencia de polimorfismo de fase en el sistema KNN-modificado.

Cuando se aplica un campo eléctrico elevado, menor que el campo coercitivo, a una cerámica piezoeléctrica, su constante dieléctrica varía de forma lineal con el campo aplicado. Este comportamiento no lineal está bien descrito por el modelo Rayleigh y se puede describir la parte real e imaginaria de la permitividad como se expresa en las ecuaciones 7.1 y 7.2 [16, 18].

$$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon_0} = \alpha E_0 \quad (7.1)$$

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon_0} = \frac{4}{3\pi} \alpha E_0 \quad (7.2)$$

donde E_0 es la amplitud del campo aplicado, α el coeficiente Rayleigh, $\Delta\epsilon'$ y $\Delta\epsilon''$ es el incremento de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica.

En la Figura 7.10 se muestran los incrementos de la parte real, $\Delta\epsilon'$, e imaginaria, $\Delta\epsilon''$, de la constante dieléctrica en función de la amplitud del campo aplicado a 1 kHz a temperatura ambiente. Se observa que tanto $\Delta\epsilon'$ como $\Delta\epsilon''$ dependen linealmente de la amplitud del campo lo cual satisface un comportamiento de tipo Rayleigh [16, 18]: El coeficiente Rayleigh, α , en este caso es de $1,3 \cdot 10^{-3}$ m/V, menor que el obtenido en un PZT blando ($2,4 \cdot 10^{-3}$ m/V en el Pz27 de Ferroperm S/A, [19]) indicando una menor tasa de incremento de la constante dieléctrica. Tomando como referencia el incremento de la constante dieléctrica a $E_0=0.3$ kV/mm, el incremento relativo a la constante dieléctrica lineal es del 35 % en el KNL-NTS, siendo del 40 % en el Pz26. Los valores de α y del incremento relativo indican que el KNL-NTS presenta una mayor estabilidad en la respuesta dieléctrica que la observada en un típico PZT blando. Según el modelo de Rayleigh, la relación $m_e = \Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$ es una constante de valor 0.42. En el inserto de la Fig. 7.10 se muestra esa relación para el KNL-NTS, siendo el valor obtenido de 0.40. En aquellos materiales en los cuales se verifica el modelo de Rayleigh la respuesta no lineal está

dominada por el movimiento irreversible de las paredes de dominio en un medio que contienen defectos distribuidos al azar. Cabe mencionar que el comportamiento Rayleigh es típico del PZT blando pero no se verifica en los PZT duros [18].

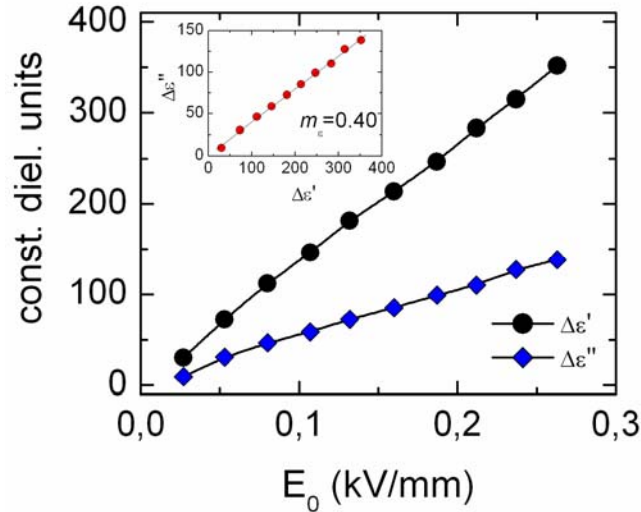


Figura.7.10. Variación de la parte real, $\Delta\epsilon'$, e imaginaria, $\Delta\epsilon''$, de la permitividad en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado E_0 , a 1 kHz y temperatura ambiente. El inserto del gráfico representa la parte imaginaria, $\Delta\epsilon''$, en función de la parte real, $\Delta\epsilon'$, a medida que aumenta el campo aplicado (m es la pendiente de la recta cuyo valor esperado por el modelo Rayleigh es de 0.42).

En la Fig. 7.11 se muestra que tanto la dependencia de la complianza elástica (a) como del coeficiente piezoelectrico planar (b) con el esfuerzo medio T_1 aplicado a la muestra, son lineales de acuerdo con el modelo de Rayleigh. Este tipo de dependencia ha sido observada con anterioridad en cerámicas PZT blandas [16] y recientemente en cerámicas de KNN [20]. En la Fig. 7.9 se muestra la correlación entre d_{31} y s_{11}^E al variar el esfuerzo medio T_1 (tramo C-D). Esta representación es análoga a la realizada al variar la temperatura (tramo A-B). Se observa como la relación obtenida ahora es $e_{NL} = (\Delta d / \Delta s)_{NL} = 20 \text{ C/m}^2$, la cual es bastante similar a la relación encontrada al variar la temperatura ($e_T = 16 \text{ C/m}^2$). Este hecho se debe a que la

respuesta no lineal está gobernada únicamente por la contribución de efectos extrínsecos, que también dominan el incremento de los coeficientes con la temperatura.

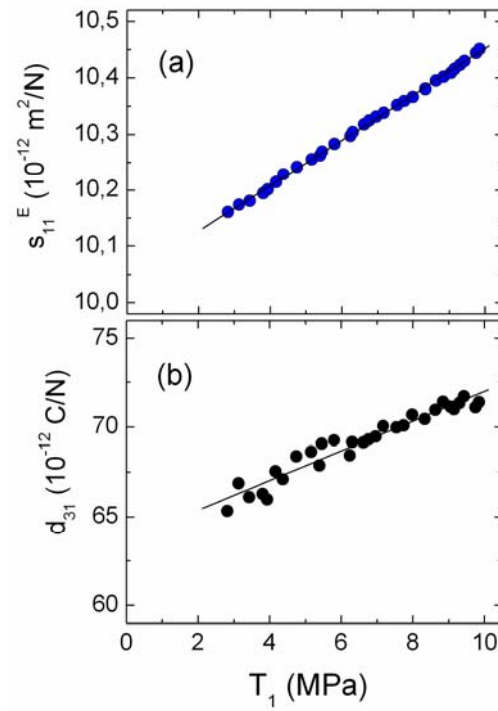


Figura.7.11. Variación no lineal de la compliancia, s_{11}^E (a) y del coeficiente piezoeléctrico, d_{31} (b) en función del esfuerzo medio T_1 , en resonancia.

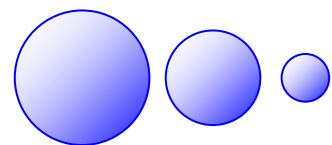
Bibliografía.

- [1] F. Rubio-Marcos, M. G. Navarro-Rojero, J. J. Romero, P. Marchet, J. F. Fernández, "*Piezoceramics properties as a function of the structure in the system (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃*". IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq Control. In press, Corrected proof .
- [2] Jaffe B, Cook W R and Jaffe H, "*Piezoelectric Ceramics*", London: Academic (1971)
- [3] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter: "*Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics*", Appl. Phys. Lett. 87 (18), 182905 (2005).
- [4] E. K. Akdogan, K. Kerman, M. Abazari and A. Safari, "*Origin of high piezoelectric activity in ferroelectric (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})*" Appl. Phys. Lett. **92**, 112908 (2008)
- [5] S. T. Boden, "*The Phase Rule and Phase Reactions*", Macmillan, London, pp 48 and 167, (1945).
- [6] Y. Dai, X. Zhang and G. Zhu, "*Phase transitional behavior in K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiTaO₃ ceramics*", Appl. Phys. Lett. **90**, 262903 (2007).
- [7] X. Zhang, C. Lei, K. Chen, "*Ferroelectric 90° Domain Evaluation in Tetragonal Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ceramics*". J. Am. Ceram. Soc., **88** [2], 335–338 (2005).
- [8] K. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo and H. Ohsato, "*Raman Scattering Study of Piezoelectric (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ Ceramics*", Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 7064-7067 (2005).
- [9] F. Hardcastle and I. Wachs," Molecular Structure of Molybdenum Oxide in Bismuth Molybdates by Raman Spectroscopy", *Solid State Ionics*. **45**, 201-213 (1991).
- [10] G. Gouadec and P. Colomban "*Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties*", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **53** [1] 1-56 (2007)
- [11] G. Arlt, "*Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief*", Journal of Materials Science, **25** 2655-2666 (1990).
- [12] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, and L. E. Cross, "*Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics*", J. Appl. Phys. **75**, 454-459 (1994).
- [13] T. R. Shrout and S. J. Zhang, "*Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT?*" J. Electroceramics. **19**, 111-124 (2007).
- [14] A. Albareda, R. Pérez, J. E. García, D. A. Ochoa, V. Gomis, and J. A. Eiras, "*Influence of donor and acceptor substitutions on the extrinsic behaviour of PZT piezoceramics*", J. Eur. Ceram. Soc. 27, 4025-4028 (2007).
- [15] G. Bertotti and I. Mayergoyz, "*The Science of Hysteresis*", EdS. ISBN: 0-12-480874-3.vol **III** (Elsevier, 2005). p 337.

- [16] D. Damjanovic, "*Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics*", J. Appl. Phys., **82**, 1788-1797,(1997).
- [17] V. D. Kugel and L. E. Cross, "*Behaviour of soft piezoelectric ceramics under high sinusoidal electric fields*". J. Appl. Phys., **84**, 2815, (1998)
- [18] J. E. Garcia, R. Perez, A. Albareda, "*Contribution of reversible processes to the non-linear dielectric response in hard zirconate titanate ceramics*", J. Phys. Condens. Matter., **17**, 7143-7150 (2005).
- [19] J. E. Garcia, R. Perez, A. Albareda, "*High electric field measurement of dielectric constant and losses of ferroelectric ceramics*". J. Phys. D: Appl. Phys., **34**, 3279, (2001).
- [20] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, "*Preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics*", J. Eur. Ceram. Soc. **26** (6), 861-866 (2006)

Capítulo 8

Propiedades ferro-piezoeléctricas del sistema KNL-NTS en función de la estructura cristalina.



8.1 Propiedades ferroeléctricas del sistema KNL–NTS.

8.1.1 Dependencia de las propiedades ferroeléctricas con el tiempo de sinterización y la estequiometría de la composición.

La polarización frente al campo aplicado viene descrita por el ciclo de histéresis ferroeléctrico. En la [figura 8.1 \(a\)](#) se representa un ejemplo del ciclo de histéresis de la muestra *sub*–estequiométrica sinterizada a 1125 °C durante 1 h. El máximo valor posible alcanzado en presencia del campo externo, indica la polarización de saturación (P_s), cuyo valor es en esta muestra de $\sim 17.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. El material ferroeléctrico retiene una fracción de la polarización inducida al eliminar el campo eléctrico polarización remanente (P_r), con un valor de $\sim 15.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Al aplicar un campo eléctrico otro en el sentido opuesto al inicial se invierte el sentido del vector de polarización, lo que se denomina conmutación, siendo el campo necesario para conmutar la polarización el llamado campo coercitivo (E_c), que para esta muestra concretamente adquiere un valor de $\sim 15 \text{ kV}/\text{cm}$.

Las cerámicas, objeto de estudio en este trabajo, son materiales policristalinos obtenidos tras un tratamiento térmico de sinterización de polvo. Están formados por orientaciones cristalinas ordenadas al azar y separados por bordes de grano (*punto 1* de la [Fig. 8.1 \(b\)](#)). Cada grano puede llegar a ser un monodominio, pero normalmente presentan en su interior una estructura de dominios. Mediante la aplicación de un campo eléctrico se induce una polarización a través del movimiento de las paredes de dominio.

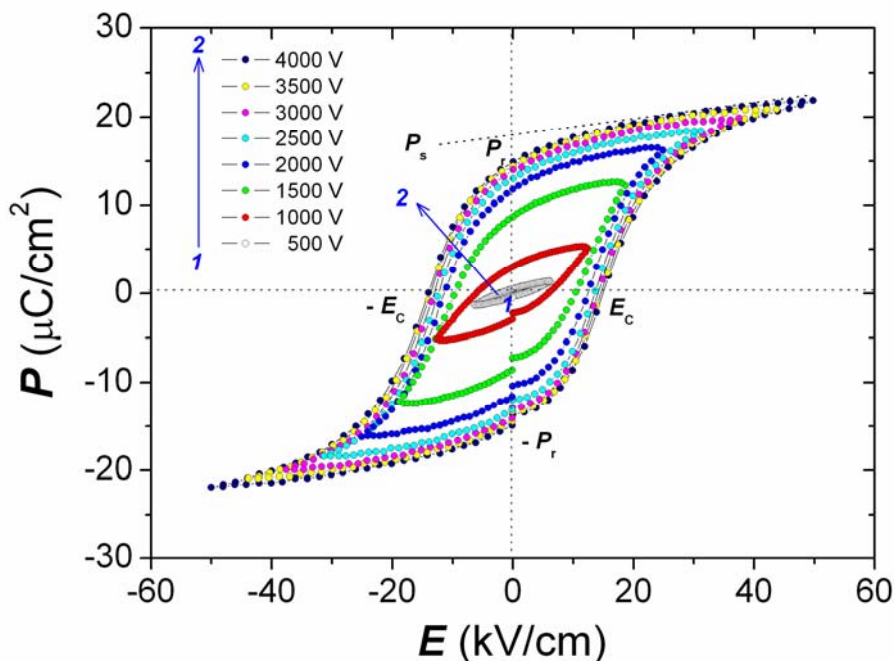


Figura.8.1 (a) Ciclo de histéresis de la muestra *sub*-estequiométrica sinterizada a 1125 °C, 1 h y sometida a un campo eléctrico externo de 4000 V. **(b)** Ciclos de histéresis de la muestra *sub*-estequiométrica sinterizada a 1125 °C 1 h en función del campo eléctrico externo aplicado. En la figura se definen las diferentes orientaciones que sufren los dominios.

La [figura 8.2](#) muestra los ciclos de histéresis de las cerámicas *sub*-estequiométricas, $K_{0.38}NL-NTS$, en función de la temperatura de sinterización, observándose en todos los casos ciclos de histéresis bien saturados. La [figura 8.2 \(b\) y \(c\)](#) muestra la evolución de la P_r y del E_c con el tiempo de sinterización. Ambos parámetros evolucionan de forma similar con el tiempo de sinterización. Estos resultados indican, en primer lugar que al aumentar el tiempo de sinterización se genera un mayor número de dominios efectivos que contribuyen a la polarización remanente y en segundo lugar, el aumento del E_c provoca que el material se “endurezca”, es decir, que el campo eléctrico externo necesario para mover los dominios sea mayor. La polarización remanente, P_r , [Fig.8.2 \(b\)](#), muestra una tendencia similar a la observada en la relación de tetragonalidad (c/a) con el tiempo de sinterización, [Fig. 5.8 \(c\)](#).

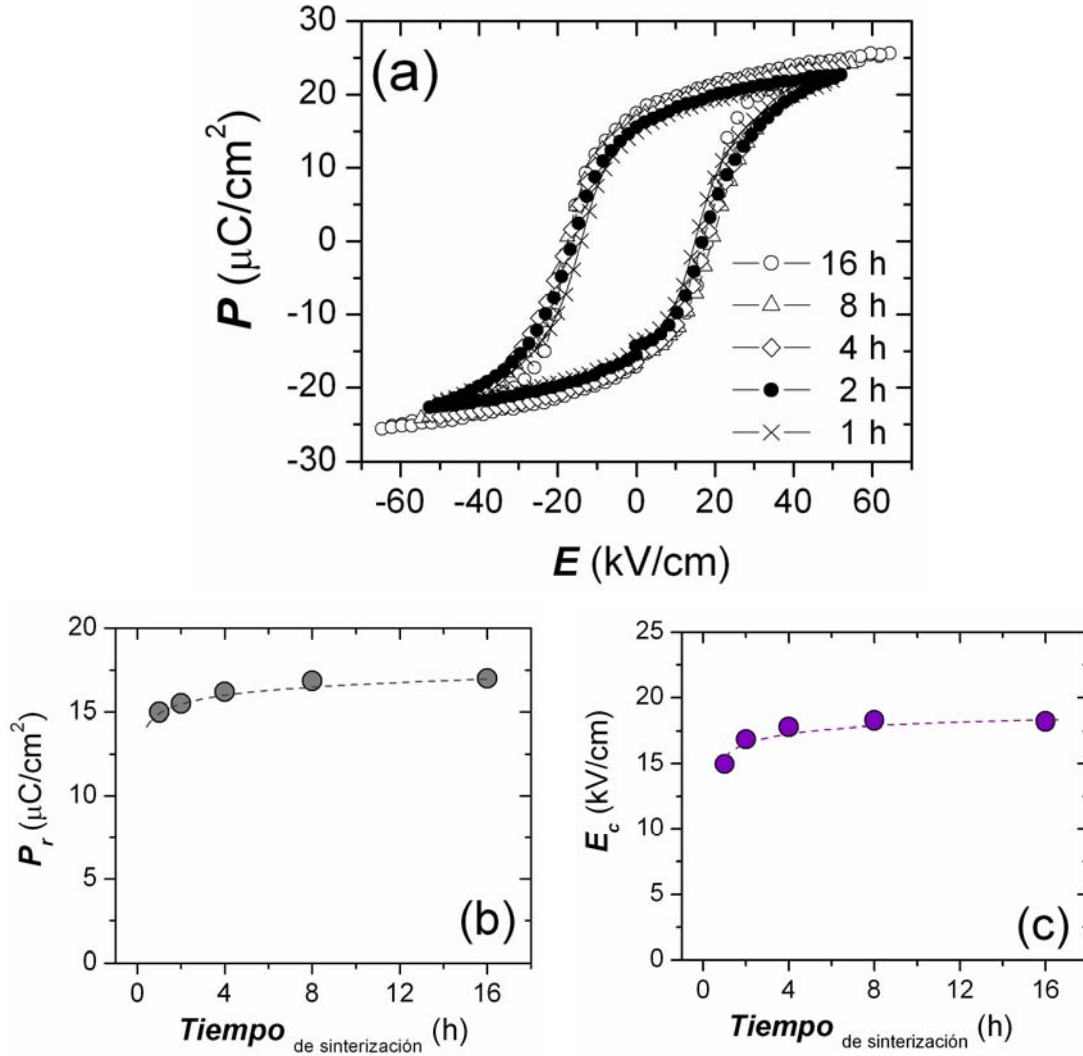


Figura.8.2 (a) Ciclos de histéresis de la muestra *sub*-estequiométrica sinterizada a 1125 °C a diferentes tiempos de sinterización y sometida a un campo eléctrico externo de 4000 V. (b) Evolución de la Polarización remanente, P_r , y (c) del campo coercitivo, E_c , con el tiempo de sinterización de las cerámicas $\text{K}_{0.38}\text{NL-NTS}$.

Los ciclos de histéresis de las muestras estequiométricas, KNL–NTS, sinterizadas a tiempos entre 1 y 16 h se muestran en la [figura 8.3 \(a\)](#). Estos ciclos presentan diferencias evidentes con respecto a los ciclos mostrados para las cerámicas *sub*-estequiométricas, principalmente para tiempos de sinterización cortos, ≤ 8 h, donde los ciclos de histéresis presentan una polarización remanente débil y el ciclo ferroeléctrico es delgado y con una cierta

inclinación típica de ferroeléctricos “relaxores”. Resalta la baja intensidad del campo coercitivo que señala la facilidad en conmutación de los dominios ferroeléctricos en el material.. Sin embargo aunque los campos coercitivos son relativamente bajos la saturación requiere campos muy intensos [1]. Para tiempos de sinterización de 16 h, los ciclos presentan una polarización remanente notable hasta alcanzar valores de $\sim 18.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

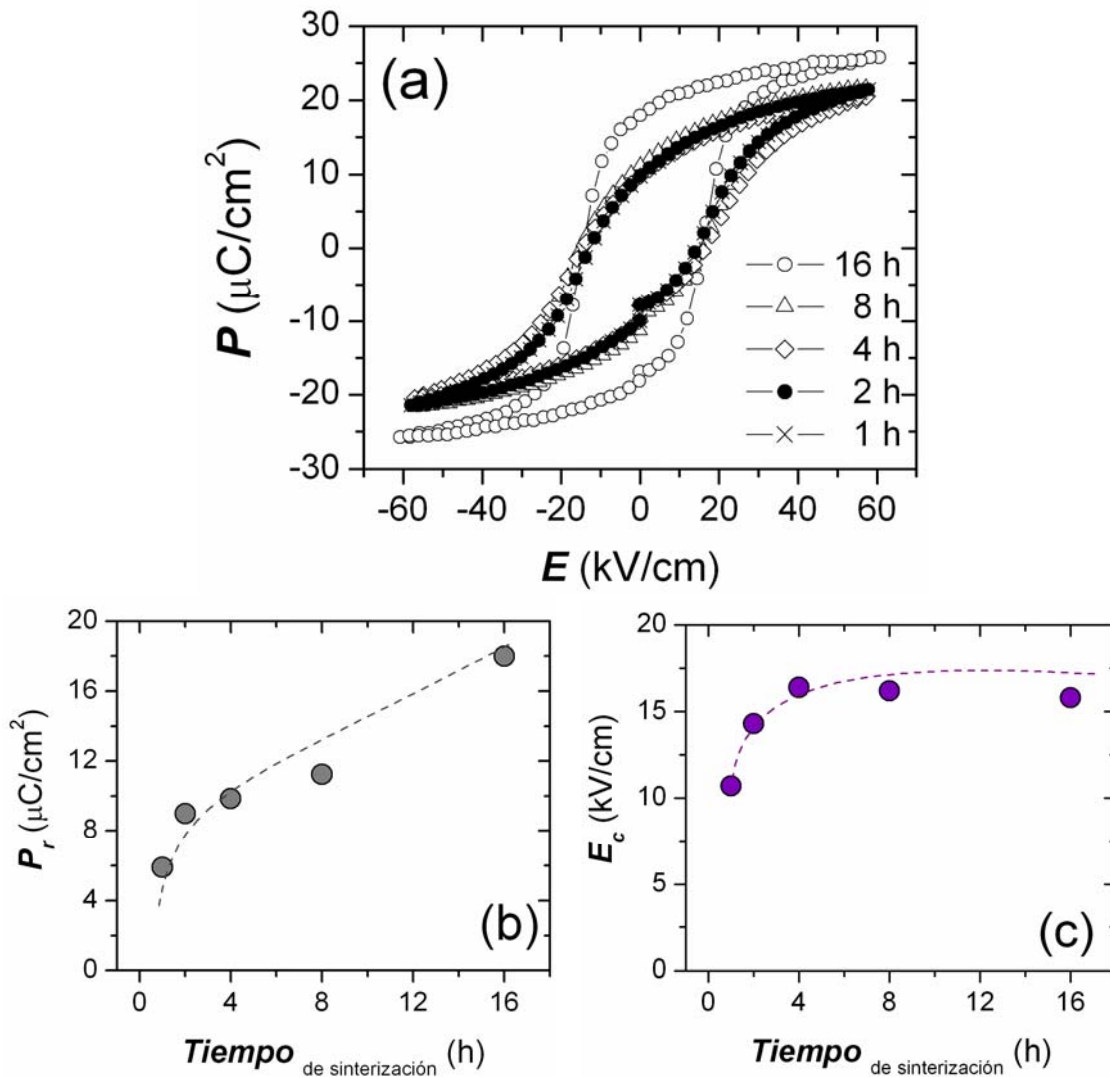


Figura.8.3 (a) Ciclos de histéresis de las cerámicas de composición estequiométrica sinterizada a 1125 °C a diferentes tiempos de sinterización bajo la aplicación de un campo eléctrico externo de 4000 V. (b) Evolución de la Polarización remanente, P_r , y (c) del campo coercitivo, E_c , con el tiempo de sinterización de las cerámicas KNL-NTS

En la [figura 8.3 \(b\) y \(c\)](#) se representan los valores de P_r y el E_c extrapolados de los ciclos de histéresis en función del tiempo de sinterización para la composición estequiométrica. La P_r aumenta con el tiempo de sinterización, [Fig. 8.3 \(b\)](#), mientras que el E_c permanece prácticamente constante. El aumento en la P_r es indicativo de que el número de dominios que conmutan en presencia del campo eléctrico externo y permanecen orientados en ausencia del mismo, es mayor. Este fenómeno se produce porque el aumento en el tiempo de sinterización genera una mayor homogeneización composicional dando lugar a la formación de dominios ferroeléctricos estables. Del mismo modo que para el caso anterior, la composición estequiométrica presenta una tendencia de P_r , [Fig. 8.3 \(b\)](#), similar a la relación de tetragonalidad determinada para las mismas, [Fig. 5.17 \(c\)](#).

En la [figura 8.4](#) se representan los ciclos ferroeléctricos de las cerámicas de composición *sobre*–estequiométrica, $K_{0.48}NL-NTS$, sinterizadas a 1125 °C para diferentes tiempos. En estas cerámicas se produce una respuesta de polarización asociada a fenómenos de conducción (aumento de la polarización al disminuir el campo aplicado ocasionado por un efecto de corriente resistiva) ya que esta composición no tiende a una saturación de la polarización. Esto se produce debido a las elevadas pérdidas dieléctricas relacionadas con la porosidad interna observada en la microestructura., debido al exceso de cationes alcalinos en la composición. Por este motivo los valores de P_r y E_c de estas cerámicas no pueden ser extrapolados, excepto para la muestra polarizada a 16 h, la cual presenta un ciclo típico de un ferroeléctrico de tipo relaxor. Los valores de P_r y E_c de la esta muestra son $\sim 18.2 \mu C/cm^2$ y $\sim 12.9 kV/cm$, respectivamente.

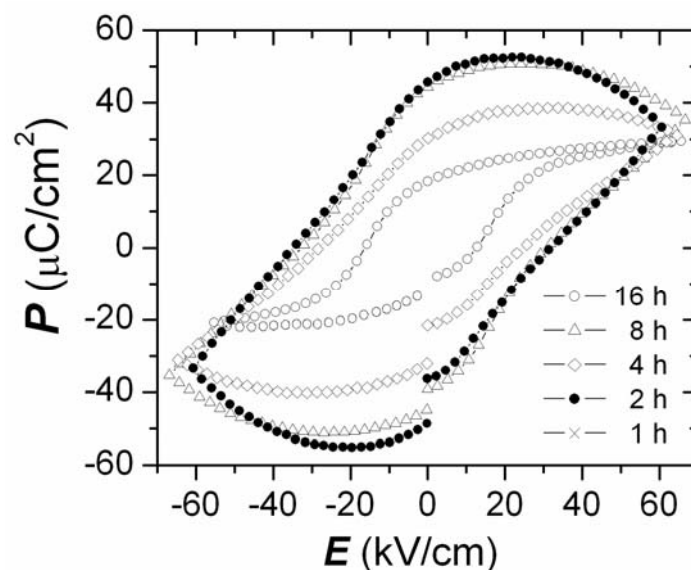


Figura.8.4 Ciclos de histéresis de las cerámicas de composición *sobre-estequiométrica* sinterizada a 1125 °C a diferentes tiempos de sinterización bajo la aplicación de un campo eléctrico externo de 4000 V.

8.1.2 Relación de las propiedades ferroeléctricas con la simetría cristalina.

El análisis ferroeléctrico aporta el estado de polarización alcanzado en las cerámicas y parece estar en correlación con la estructura cristalográfica que presentan los materiales en estudio. En particular las muestras que mejores valores de polarización remanente presentan son aquellas que poseen un mayor ratio de tetragonalidad. A la vista de los resultados obtenidos se ha establecido la correlación entre la polarización remanente, P_r , y la tetragonalidad de las diferentes cerámicas (calculadas en el capítulo 5). En este estudio se han incluido los datos de las composiciones donde x toma valores de -0.04, -0.02 y 0.02 estas composiciones no se han presentado previamente en la memoria por claridad en la discusión de resultados, sin embargo su comportamiento se encuadra dentro de los descritos para las diferentes composiciones detalladas.

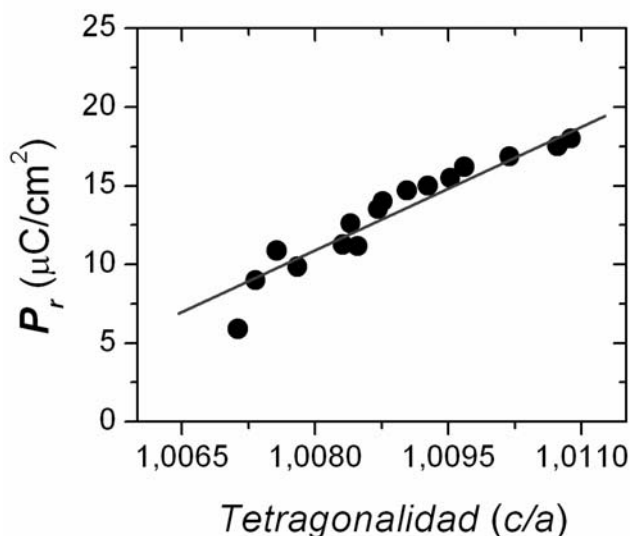


Figura.8.5 Evolución de la polarización remanente, P_r , en función de la tetragonalidad de las cerámicas de composición $(K_{0.44+x}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$

La [figura 8.5](#) representa la P_r en función de la tetragonalidad (c/a) para diferentes cerámicas de composición $(K_{0.44+x}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$. Se observa como la polarización remanente aumenta linealmente con la tetragonalidad, evidenciando que existe una correlación entre la P_r y la simetría cristalina de las cerámicas. La distorsión generada por la incorporación del Li^+ en la celda cristalina de la perovskita ha sido descrita como una de la causa del aumento de la tetragonalidad en estos sistemas [2, 3]. El tiempo de sinterización es uno de los factores que ayudan a que el sistema evolucione hacia la homogenización química produciendo que se establezca la simetría cristalina tetragonal y se formen dominios ferroeléctricos estables [4]. Asimismo la coexistencia de fases (fenómeno de polimorfismo) presente en este tipo de sistemas a temperatura ambiente juega un papel importante, ya que como se ha demostrado en la presente memoria para las muestras de composición KNL–NTS sinterizadas a 1125 °C 16 h, homogéneas composicionalmente y con la mayor relación de tetragonalidad (c/a), la contribución a la estabilización de dominios que posee una pequeña proporción de fase ortorrómbica es importante ya que produce una relajación en las tensiones

estructurales, generadas por el movimiento de dominios ferroeléctricos tetragonales en el proceso de polarización [5].

La polarización espontánea es una propiedad macroscópica importante de los materiales ferroeléctricos. Su magnitud como se deduce de la figura 8.5, está relacionada con la estructura cristalina del material. Particularmente, para ferroeléctricos desplazativos se han propuesto relaciones entre la polarización espontánea y el desplazamiento iónico Δz del ión activo ferroeléctrico. Abrahams y col [6] han sugerido la siguiente ecuación:

$$P_s = K(\Delta z)$$

donde $K = (258 \pm 9) \mu\text{C}/\text{cm}^2\text{\AA}$. De la expresión se puede calcular los valores de Δz para las diferentes muestras en estudio, observándose el mayor valor del desplazamiento del ión central ($0.0698 \pm 0.0002 \text{\AA}$) en la muestra de mayor relación de tetragonalidad.

8.1.3 Efecto del ZnO en las propiedades ferroeléctricas de las cerámicas KNL-NTS.

La figura 8.6 (a) muestra los ciclos de histéresis (P - E) de las cerámicas KNL-NTS, sinterizadas a 1125 °C durante 16 h, con diferentes contenidos de ZnO. Las muestras con contenidos de $\text{ZnO} \leq 0.3 \%$ en peso muestran ciclos de histéresis que son muy similares a los de las muestras sin dopar. Sin embargo, para altos contenidos de ZnO se observa un incremento de la polarización remanente (P_r), como describe la figura 8.6 (b) donde la P_r de las diferentes muestras es representada. La cerámica sin dopar presenta una elevada P_r ($\sim 19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y un campo coercitivo relativamente alto $\sim 15.6 \text{ kV}/\text{cm}$. Una pequeña disminución del E_c se observa para bajos contenidos de ZnO, probablemente debido a la menor presencia de vacantes de oxígeno que anclan el movimiento de las paredes de dominio. Cuando el KNL-NTS es modificado por iones donadores como el Zn^{2+} , en posiciones A de la perovskita, las vacantes de

oxígeno se compensan alcanzándose la neutralidad de carga en la estructura [7]. Sin embargo, altos contenidos de ZnO ($x \geq 0.5\%$) producen un claro incremento de la P_r junto con un cambio en la forma de los ciclos de histéresis, relacionado con fenómenos de polarización por conducción en los materiales, como ocurría en la muestras de composición *sobre*–estequiométrica.

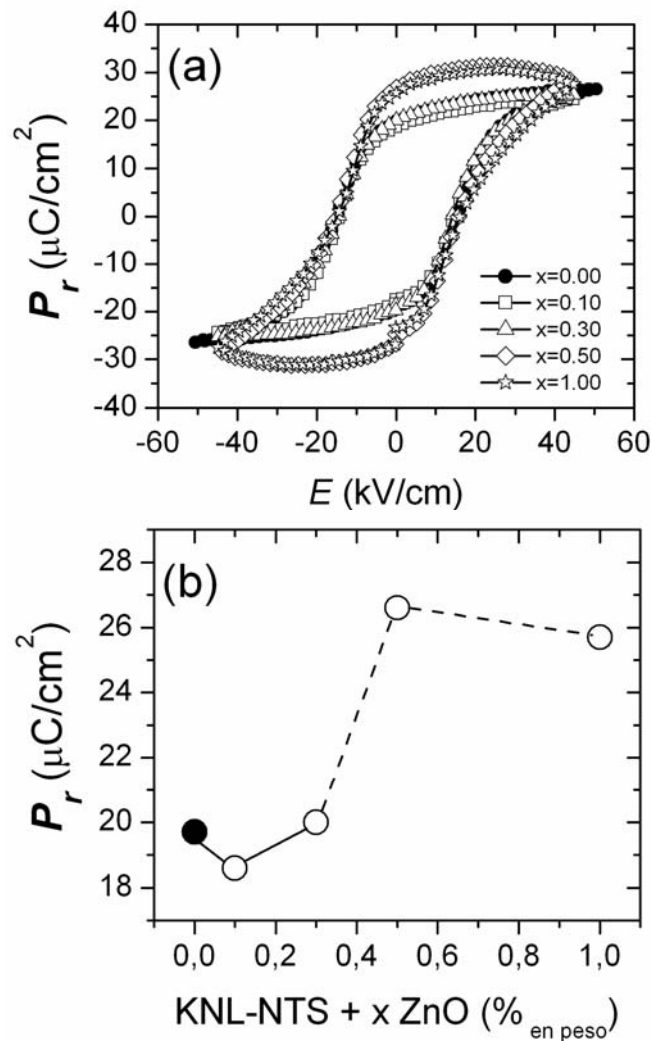


Figura.8.6 (a) Ciclos de histéresis de las cerámicas KNL–NTS con diferentes contenidos de ZnO y (b) polarización remanente (P_r) en función de la cantidad de ZnO.

En las cerámicas de composición KNL–NTS dopadas con ZnO se producen varios fenómenos estructurales y microestructurales que finalmente afectan al comportamiento ferroeléctrico de estos materiales. La adición de ZnO genera una evolución en la estructura cristalina reduciendo la relación de tetragonalidad de estas muestras. Este hecho encuentra su origen en la incorporación de los cationes Zn^{2+} dentro de la estructura de la perovskita, la estabilización del polimorfismo de fases [4, 8] y la presencia de una fase secundaria, tipo bronce de wolframio, generada por la segregación de la estructura KNL–NTS. Estos factores unidos al aumento de la porosidad con el ZnO, hace que altos contenidos de ZnO generen fenómenos de polarización por conducción y, como consecuencia se espera un empeoramiento de las propiedades ferroeléctricas.

8.2 Correlación entre la estructura cristalina y las propiedades eléctricas del sistema KNL–NTS.

8.2.1 Dependencia de las propiedades piezoeléctricas con el tiempo de sinterización y la estequiometría de la composición.

Un material cerámico piezoeléctrico no muestra en conjunto piezoelectricidad, incluso aunque los cristales individuales puedan ser fuertemente piezoeléctricos, ya que existe anisotropía y los efectos de los cristales individuales se cancelan los unos con los otros. Por ello y como se ha descrito en el capítulo 7 de esta memoria, para hacer que el material cerámico como un todo sea piezoeléctrico, debe aplicarse un campo eléctrico externo para orientar los ejes polares de los cristales en aquellas direcciones permitidas por la simetría que sean cercanas a la dirección del campo eléctrico. En base a lo anteriormente expuesto estos materiales se

polarizaron a 25 °C bajo la aplicación de un campo eléctrico de 40 kV/cm. Tras este tratamiento de polarización el material cerámico es análogo a un “monocristal eléctrico” ya que adquiere una polarización neta no nula y responderá a un campo eléctrico o presión mecánica aplicada, mientras dicho campo o presión se mantenga por debajo del valor necesario para invertir dicha polarización.

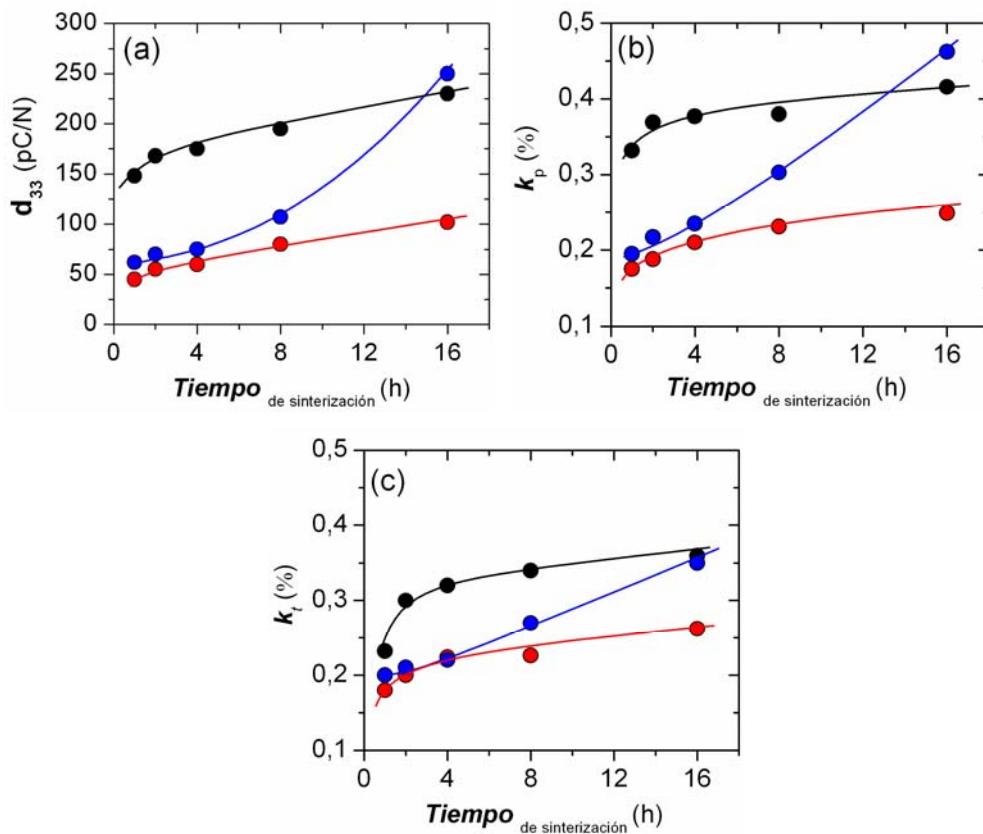


Figura.8.7 (a) Propiedad piezoeléctrica, d_{33} , (b) constante electromecánica planar, k_p , y (c) constante electromecánica transversal, k_t , en función del tiempo de sinterización para las cerámicas de composición *sub*-estequiométrica (●) estequiométrica (●) y *sobre*-estequiométrica (●).

La figura 8.7 (a–c) muestra los valores de la constante piezoeléctrica, d_{33} (pC/N), constante electromecánica planar, k_p , y transversal, k_t , con el tiempo de sinterización para las cerámicas de composición *sub*-estequiométrica, estequiométrica y *sobre*-estequiométrica. En todas las composiciones las propiedades piezoeléctricas aumentan con el tiempo de

sinterización, aunque este crecimiento es diferente en función de la composición. La composición *sub*-estequiométrica presenta valores elevados en las propiedades piezoeléctricas incluso a bajos tiempos de sinterización. Este comportamiento se debe, como ya ha sido descrito a lo largo de esta memoria a la mayor estabilización estructural y composicional. Para alcanzar valores de constantes piezoeléctricas elevadas en la composición estequiométrica se necesitan tiempos de sinterización elevados. Por último la composición *sobre*-estequiométrica presenta bajos valores en las propiedades piezoeléctricas debido a varios factores tales como: (i) la presencia de inhomogeneidades composicionales, (ii) un elevado comportamiento relaxor o (iii) la existencia de fenómenos de conducción.

8.2.2 Relación entre la estructura cristalina y propiedades piezoeléctricas.

A la vista de los resultados de la [figura 8.7](#), cabe resaltar que las propiedades piezoeléctricas presentan hábitos similares a los observados para la relación de tetragonalidad (c/a) de las diferentes cerámicas en estudio y que están de acuerdo con la relación encontrada entre la polarización y la tetragonalidad. En la [figura 8.8 \(a\) y \(b\)](#) se representa la constante piezoeléctrica, d_{33} , y la constante electromecánica planar en función de la relación de tetragonalidad de las diferentes muestras. Se puede observar que las propiedades piezoeléctricas presentan asimismo una relación lineal con la tetragonalidad. Lo más relevante de estos resultados es que independientemente de la composición las propiedades piezoeléctricas se rigen por la relación de tetragonalidad.

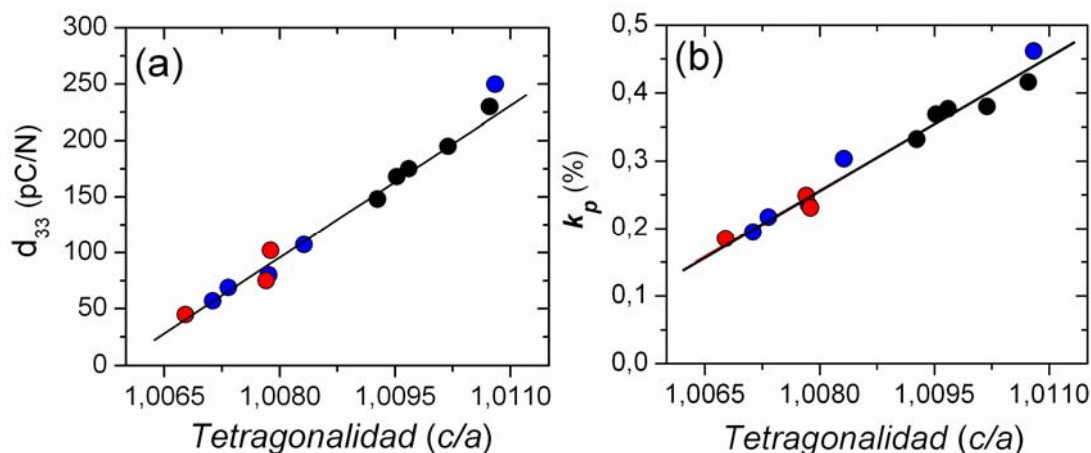


Figura.8.8 Evolución de la constante piezoeléctrica, d_{33} , (a) y la constante electromecánica planar, k_p , (b) en función de la tetragonalidad (calculada por DRX) donde el símbolo ● representa la composición *sub*-estequiométrica, el ● la estequiométrica y el ● la *sobre*-estequiométrica.

En esta relación no se pudieron incluir aquellas composiciones *sobre*-estequiométricas sinterizadas a bajos tiempos ya que es difícil determinar su relación de tetragonalidad por DRX. Para poder solventar este problema se determinó la relación de tetragonalidad extrapolada o “*aparente*” a partir del desplazamiento Raman del modo A_{1g} , Fig. 8.9 (a). El modo Raman A_{1g} representa la distorsión del octaedro BO_6 de la estructura perovskita y por lo tanto puede considerarse un buen indicador de la tetragonalidad. En la figura 8.9 (a) se corrobora que existe una correlación lineal entre el desplazamiento Raman y la tetragonalidad. De esta relación se puede extrapolar los valores de tetragonalidad “*aparente*” a partir de los valores de desplazamiento Raman obtenidos experimentalmente, para aquellas muestras en las que no fue posible su determinación por DRX. Los valores de tetragonalidad extrapolados y los calculados por DRX se representan frente a los valores de d_{33} , Fig. 8.9 (b).

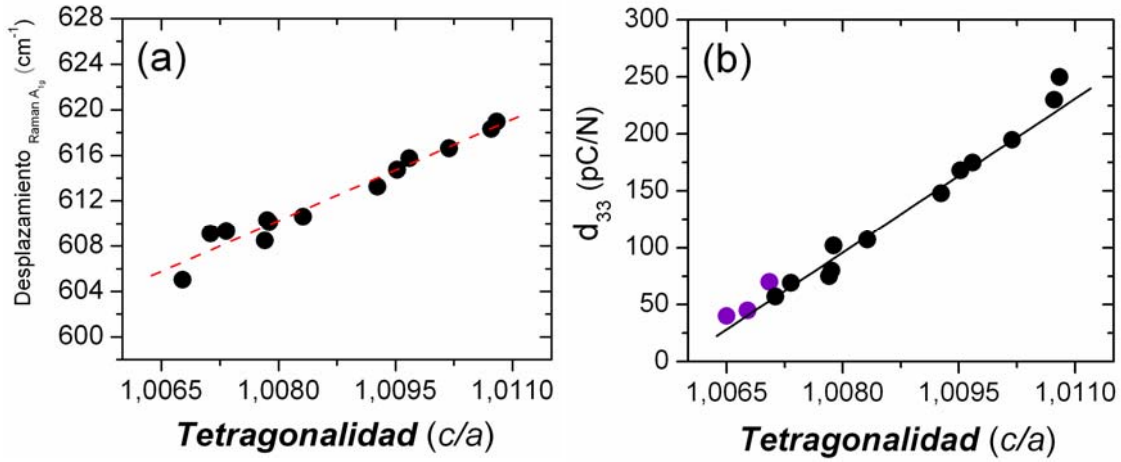


Figura.8.9 (a) Recta de calibrado del desplazamiento Raman frente a la tetragonalidad calculada por DRX. (b) Evolución de la constante piezoeléctrica, d_{33} , en función de la tetragonalidad, calculada por DRX (●) y extrapolada de la Fig. 8.9 a (●).

Los datos extrapolados de la recta de calibración, Fig. 8.9 (a), se ajustan a la tendencia lineal determinada en la figura 8.8 (a), corroborando que el desplazamiento Raman es un buen indicador de la relación de tetragonalidad del sistema y que las propiedades piezoeléctricas están íntimamente relacionadas con la simetría cristalina. Asimismo se puede deducir que las propiedades piezoeléctricas del sistema son independientes de la composición, por lo tanto sí en este tipo de sistemas se quiere mejorar la respuesta piezoeléctrica se deben trazar estrategias que ayuden al aumento de la tetragonalidad de la estructura cristalina. Teniendo en cuenta los argumentos anteriores la relación de tetragonalidad se puede mejorar por medio de diferentes metodologías tales como:

- 1.- El dopado con cationes que generen “*presión química*” en la estructura, como ya establecen Saito y col. [3] al introducir un catión en posiciones A de la estructura perovskita, como es el Li^+ , más pequeño que los cationes formadores del sistema KNN,

como son el Na^+ y K^+ , que genera una distorsión en la estructura cristalina y como resultado el aumento de la tetragonalidad del sistema.

2.- Procesamientos de **texturación**, que producen un aumento de las propiedades piezoeléctricas y favorecen el aumento de la relación de tetragonalidad.

Tras establecer que existe una relación del desplazamiento Raman con la tetragonalidad, podemos reinterpretar los resultados obtenidos en el capítulo 4 sección 4.3.1.4 [ver figura 4. 14 (b)], donde se representó el desplazamiento Raman del modo de vibración A_{1g} en función de la composición. Después de correlacionar el desplazamiento Raman del modo A_{1g} con la tetragonalidad de la fase perovskita Fig. 8.9 (a), todo parece indicar que durante el proceso de síntesis se prefija la inhomogeneidad en la simetría de la estructura. La estructura cristalina de los polvos de síntesis evoluciona con la composición. Un exceso de K^+ en la composición estabiliza la simetría ortorrómbica. El mismo razonamiento puede ser aplicado cuando los polvos de síntesis fueron tratados a diferentes temperaturas de calcinación [ver figura 4.7 (b) capítulo 4], donde el aumento en la temperatura de calcinación produce la estabilización de la simetría ortorrómbica. La mayor tetragonalidad se obtiene para tratamientos de 700 °C, aspecto que beneficia las posteriores propiedades piezoeléctricas como se ha evidenciado.

8.2.3 Efecto del ZnO en las propiedades ferroeléctricas de las cerámicas KNL–NTS.

La dependencia de las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas de KNL-NTS con el ZnO se representa en la figura 8.10. Se observa que el d_{33} decrece gradualmente hasta valores de 100 pC/N para la muestra con altos contenidos de ZnO (1 % en peso de ZnO). La misma evolución mostrada para el d_{33} se puede observar en la constante electromecánica planar, k_p , y la

constante d_{31} . La explicación ha este comportamiento es la misma que se ha expuesto para argumentar el comportamiento ferroeléctrico del material: (i) la disminución de la tetragonalidad, (ii) la estabilización del polimorfismo de fases, (iii) la aparición de una fase secundaria y (iv) el aumento de la porosidad.

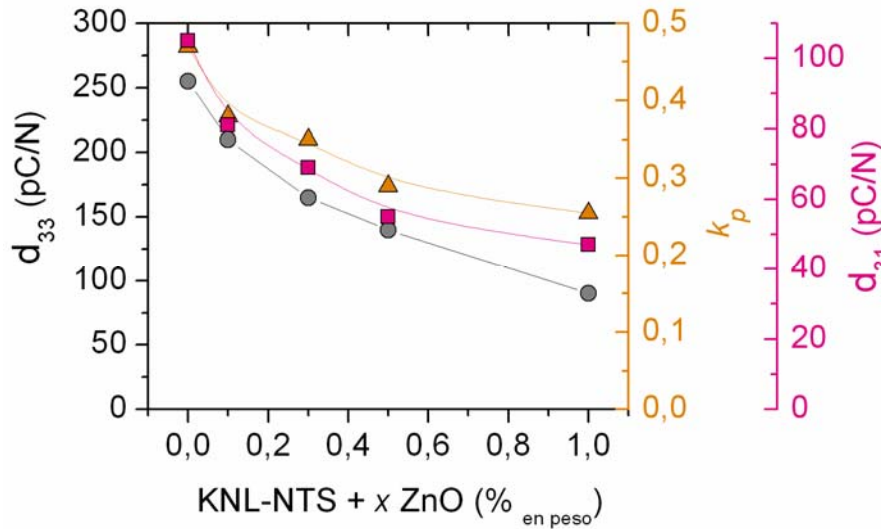


Figura.8.10 Variación de las constantes piezoeléctricas, d_{33} , d_{31} , y factor de acoplamiento electromecánico planar, k_p , con la cantidad de ZnO en las cerámicas de KNL-NTS.

Finalmente, la [figura 8.11](#) muestra la evolución de los valores de d_{33} frente a la relación de tetragonalidad para las diferentes cantidades de ZnO añadidas. En la [figura 8.9 \(b\)](#) se ha establecido una relación lineal entre las propiedades piezoeléctricas y la simetría cristalina [4], representada por la relación de tetragonalidad. Las constantes piezoeléctricas de las cerámicas de KNL-NTS dopadas con ZnO también muestran una dependencia lineal con la relación de tetragonalidad, pero con diferente pendiente que se explica mediante los cambios composicionales y microestructurales detallados en la presente memoria.

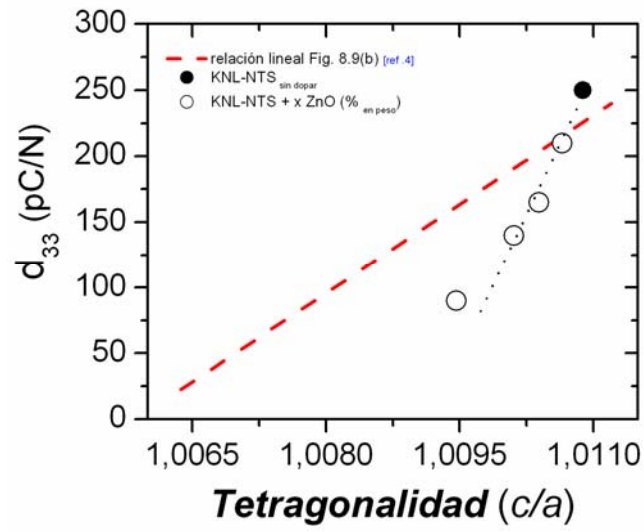


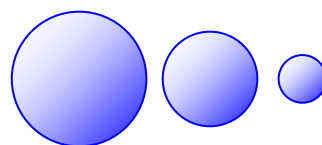
Figura.8.11 Variación del d_{33} en función de la relación de tetragonalidad (c/a). La relación lineal obtenida en la Fig. 8.9 (b) ha sido incluida para su comparación.

Bibliografía.

- [1] P.Bonneau, E. Husson y A. Morrel, “*Structural studies of PMN ceramics*”, Euro-Ceramics, 2, 345-349, (1989).
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, “*Lead-free piezoceramics*”, Nature (London). **432**, 84-7 (2004).
- [3] K. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo and H. Ohsato,” *Raman Scattering Study of Piezoelectric ($Na_{0.5}K_{0.5}$) NbO_3 - $LiNbO_3$ Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7064-7067 (2005).
- [4] F. Rubio-Marcos, M. G. Navarro-Rojero, J. J. Romero, P. Marchet, and J. F. Fernández, “*Piezoceramics properties as a function of the structure in the system (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb) O_3* .” IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr.Freq. Control., Accepted, In press.
- [5] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, D. A. Ochoa, J. E. García² R. Perez, J. F. Fernandez “*Effects of poling process on KNN-modified piezoceramic properties*”. J. Am. Ceram. Soc. In press.
- [6] S.C. Abrahams, S. K. Kurtz and P.B. Jamieson. “*Atomic displacement relationship to Curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics*”. Phys. Rev., **172** [2], 551-553 (1968).
- [7] Enzhu Li ,Hirofumi Kakimoto, Satoshi Wada and Takaaki Tsurumi, “*Influence of CuO on the Structure and Piezoelectric Properties of the Alkaline Niobate-Based Lead-Free Ceramics*” J. Am. Ceram. Soc. 2007, **90** [6], 1787–1791.
- [8] Y. Dai, X. Zhang and G. Zhu,”*Phase transitional behavior in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $LiTaO_3$ ceramics*”, Appl. Phys. Lett. 2007, **90**, 262903.

Capítulo 9

Conclusiones



- La obtención de los polvos de síntesis de KNL–NTS nanoparticulados por reacción en estado sólido se debe a dos factores (i) la adecuación del tamaño de partícula de los precursores y (ii) la utilización de temperaturas de calcinación en la proximidad de la reacción de descomposición de los carbonatos precursores que producen un refinamiento del tamaño de partícula. El tratamiento óptimo de síntesis por reacción en estado sólido se fijó a la temperatura de 700 °C 2 h. Los polvos cerámicos resultantes presentan un tamaño promedio de partícula de ~ 70 nm y una coexistencia de fases tetragonal y ortorrómbica con mayoría de fase tetragonal, estando libres de restos de carbonatos provenientes de los materiales de partida. Temperaturas más elevadas de calcinación producen la estabilización de la simetría ortorrómbica y el correspondiente aumento del tamaño de partícula. La deficiencia en cationes alcalinos favorece los procesos de síntesis y la formación de fase perovskita con simetría tetragonal
- Se ha determinado el efecto de la estequiometría en la sinterización del sistema KNL–NTS. Un exceso de cationes alcalinos favorece la densificación y estabiliza la simetría ortorrómbica al mantener limitado el crecimiento de grano. La presencia de una fase líquida transitoria en las muestras *sub*–estequiométrica, rica en Nb₂O₅, favorece el transporte de masa y por tanto el crecimiento del tamaño de grano. Esta fase líquida transitoria se evidencia por la formación de una fase secundaria cristalina de tipo bronce de wolframio, TTB, rica en Li⁺. La homogeneidad química con el tiempo de sinterización aumenta con la disminución de la proporción de fase secundaria y la difusión de Li⁺ en la estructura perovskita favoreciendo una mayor distorsión de la red cristalina caracterizada por el aumento de la razón de tetragonalidad y una reducción en la distancia de enlace B–O₆ de las posiciones octaédricas de la perovskita.

- Se ha establecido que el tiempo de sinterización es uno de los factores determinantes en la homogenización composicional del sistema, de este modo la proporción de fase secundaria disminuye con el tiempo de sinterización así como la fase perovskita evoluciona hacia un mayor contenido de fase tetragonal. El sistema KNL–NTS evoluciona con el tiempo de sinterización hacia una mayor tetragonalidad debido a la minimización del polimorfismo de fase presente en el sistema. Estos procesos se asocian con una reducción de la difusividad en el sistema KNL–NTS.

- Se ha evidenciado que las propiedades ferro–piezoeléctricas están linealmente relacionadas con la simetría tetragonal de las cerámicas KNL–NTS. Esta correlación establece que las propiedades son independientes de la estequiometría de los materiales y por lo tanto sí en este tipo de sistemas se quiere mejorar la respuesta piezoeléctrica se deben trazar estrategias que ayuden al aumento de la tetragonalidad de la estructura cristalina.

- La incorporación de ZnO produce diferentes efectos sobre la estructura, microestructura y propiedades eléctricas de las cerámicas KNL–NTS. Estructuralmente niveles altos de dopado de ZnO, provocan la aparición de una fase secundaria con estructura tipo bronce de wolframio y la estabilización del polimorfismo de fases, debido a la generación de heterogeneidades composicionales. Dichos cambios estructurales se reflejan en un incremento de las temperaturas de transición ferro–paraeléctrica y ortorrómbica–tetragonal, T_{O-T} , y una reducción lineal de la constante dieléctrica a temperatura ambiente.

- Se han establecido los mecanismos de descomposición en KNL–NTS y volatilización de los elementos constituyentes del sistema. A temperaturas por encima de la máxima

densificación la desgasificación de cationes alcalinos, preferentemente Na^+ , producen un aumento notable de la porosidad en el interior de las probetas y la existencia de un anillo de descomposición en el borde de las mismas. En dicho anillo se produce un aumento de la porosidad abierta generada por la eliminación de forma efectiva de los cationes alcalinos. El proceso se inicia por la desgasificación en cada grano del material dando lugar a nanoporosidad en las muestras y un aumento notable del volumen de los mismos que presentan una aparente recristalización.

- La presencia de la fase de transición, T_{O-T} , en las proximidades de la temperatura ambiente, de naturaleza polimórfica, juega un papel relevante en la etapa de polarización de las cerámicas basadas en el sistema KNL–NTS. Las cerámicas de composición KNL–NTS sinterizadas a 1125 °C 16 h presentan sus mejores propiedades piezoeléctricas tras una etapa de polarización a temperatura ambiente. Este fenómeno no ha podido ser explicado exclusivamente por la conmutación de dominios de 90 °. Se ha determinado que la presencia de una pequeña proporción de fase ortorrómbica contribuye a la reducción de la tensión estructural del sistema y con ello a la mejora del proceso de polarización.
- El análisis de las propiedades con la temperatura determina que la respuesta no lineal está gobernada únicamente por la contribución de los extrínsecos del material. Las cerámicas de KNL–NTS muestran características comparables a un PZT blando, lo que les otorga ser una alternativa prometedora a las actuales cerámicas comerciales de plomo.

