

**EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LAS CARACTERÍSTICAS
ESTRUCTURALES, MICROESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DEL SISTEMA
FERROELÉCTRICO LIBRE DE PLOMO $(1-x)(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3-x(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$**

OSCAR EDUARDO ANACONA MOSQUERA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2011**

**EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LAS CARACTERÍSTICAS
ESTRUCTURALES, MICROESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DEL SISTEMA
FERROELÉCTRICO LIBRE DE PLOMO $(1-x)(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-x(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$**

OSCAR EDUARDO ANACONA MOSQUERA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Físico**

Directora

Dra. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRÁN RAIGOZA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2011**

Nota de aceptación

Director _____

CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRÁN RAIGOZA, Dra.

Jurado _____

JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PAEZ, Dr.

Jurado _____

JULIO EDUARDO MEJÍA MANZANO, Ing.

Fecha de sustentación: Popayán, 25 de Noviembre de 2011

A Cynthia,
Mi madre, mi padre y mis hermanos

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento más sincero:

A la Universidad del Cauca y el departamento de física por brindarme las herramientas necesarias para mi desarrollo personal y profesional.

A la Doctora Claudia Fernanda Villaquirán por el esfuerzo y la dedicación para transmitirme sus amplios y valiosos consejos durante este trabajo. Por su amistad, voluntad y comprensión, por los conocimientos impartidos y por confiar en mi capacidad.

Al Doctor Jorge Enrique Rodríguez Páez por sus valiosos aportes y por los conocimientos impartidos, además de su contribución en mi formación científica y profesional.

Al grupo de Ciencia Tecnología de Materiales Cerámicos del departamento de Física por el espacio y equipos necesarios para la realización de este trabajo.

A los Ingenieros Físicos Claudia Patricia Fernández y Julio Eduardo Mejía por sus valiosos aportes, y por servir como guía en mis primeros pasos en el laboratorio.

A la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (Brasil) por la donación del oxalato amoniacal de niobio utilizado en este trabajo.

A la Universidade Federal de São Carlos (UFSCar, Brasil) por brindarme la oportunidad de desarrollar gran parte de mi investigación en sus instalaciones.

A la Doctora Ruth H.G.A. Kiminami coordinadora del programa de pós-Graduação em ciência e engenharia de materiais y el Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) de la UFSCar, por su valiosa ayuda en el desarrollo de mi trabajo, por el espacio y equipos necesarios para la realización de este trabajo.

A la Doctora Ducinei García coordinadora del grupo de Cerámicas Ferroeléctricas de la UFSCar por el espacio y equipos necesarios para la realización de este trabajo.

Al Doctor Fernando Londoño por sus valiosos aportes, y por servir como guía en el laboratorio del Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas.

Al Departamento de Física Aplicada de la Universitat Politècnica de Catalunya (España), especialmente al Doctor José.

A todos mis compañeros y amigos Juan Pablo Yasnó y Julio Mejía, por su comprensión y los momentos brindados, no solo en la Universidad sino en el cotidiano vivir.

A mi tía Irene Mosquera por su valiosa ayuda y colaboración durante toda mi carrera.

A la Doctora Miralba Correa por su valioso aporte cuando necesite de su ayuda.

Especialmente a mi familia.

Gracias de corazón.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	xvii
1. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1. FERROELECTRICIDAD.....	1
1.1.1. Trayectoria histórica de la ferroelectricidad.....	1
1.2. ASPECTOS MICROSCÓPICOS DE ALGUNOS FERROELÉCTRICOS.....	4
1.3. MATERIALES FERROELÉCTRICOS CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA.....	5
1.4. GENERALIDADES DEL NIOBATO DE SODIO Y POTASIO $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	7
1.4.1. Propiedades dieléctricas del $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	10
1.5. INCORPORACIÓN DE DOPANTES.....	13
1.5.1. Generalidades.....	14
1.6. SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS.....	15
1.6.1. Síntesis de polvos cerámicos por el método pechini.....	16
1.6.2. Síntesis por el método de reacción por combustión.....	19
2. DISEÑO METODOLÓGICO.....	21
2.1. OBTENCIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS.....	21
2.1.1. Síntesis de $(1-x)(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3)-x(Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3)$ por el método pechini.....	22
2.1.2. Síntesis de $(1-x)(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3)-x(Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3)$ por el método de reacción por combustión.....	24
2.1.3. Síntesis de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ por el método de reacción por combustión.....	

modificado.....	26
2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL.....	28
2.2.1. Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).....	28
2.2.1.1. Análisis cualitativo.....	29
2.2.2. Difracción de rayos X (DRX).....	29
2.2.2.1. Análisis cualitativo.....	31
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	32
2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	33
2.2.5. Área superficial por el método de Brünauer-Emmett-Teller (BET).....	34
2.3. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS CERÁMICOS.....	36
2.3.1. Método pechini.....	36
2.3.2. Método de reacción por combustión.....	37
2.4. SINTERIZACIÓN.....	37
2.4.1. Medida de densidad.....	38
2.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	38
3. MÉTODO PECHINI.....	40
3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL.....	40
3.1.1. Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).....	40
3.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	42
3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	46
3.1.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	47
3.1.5. Sinterización.....	49
4. MÉTODODE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN.....	51
4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL.....	51
4.1.1. Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).....	51
4.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	53
4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	54

4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	55
5. MÉTODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN MODIFICADO.....	57
5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA.....	57
5.1.1. Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).....	57
5.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	59
5.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	61
5.1.4. Área superficial por el método de Brünauer-Emmett-Teller (BET).....	64
5.1.5. Curva de constante dieléctrica en función de la temperatura (ϵ' vs T).....	64
6. CONCLUSIONES.....	67
ANEXOS.....	70
REFERENCIAS.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1. Radios iónicos del sistema KNN-xBNT.....	42
Tabla 3.2. Parámetros de celda unidad de KNN.	50
Tabla 5.1. Parámetros de la celda unidad de KNN, sintetizados a diferentes temperaturas.	60
Tabla 5.2. Posiciones atómicas de los iones en la estructura cristalina de KNN, obtenido a 600°C.	61
Tabla 5.3. Composición de las regiones mostradas en la figura 5.5 derivada del análisis EDS.	63
Tabla 5.4. Área superficial de los polvos de KNN sintetizados a diferentes temperaturas.	64

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Primera curva de histéresis publicada por Joseph Valasek.....	2
Figura 1.2. Transformaciones cristalográficas del BaTiO ₃	4
Figura 1.3. Celda unitaria ABO ₃ tipo perovskita.....	5
Figura 1.4. Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) giro de los octaedros y (c) movimiento del catión B.....	6
Figura 1.5. (a) Frontera de contorno de fase morfotrópica (CFM) en el sistema Pb(Zr, Ti)O ₃ y (b) la mejora de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas.....	9
Figura 1.6. 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.....	10
Figura 1.7. Constante dieléctrica en función de la temperatura para un monocristal de KNbO ₃	11
Figura 1.8. Reacción de esterificación.....	16
Figura 1.9. Reacción de poliesterificación.	17
Figura 2.1. Esquema de la etapa de preparación de las soluciones acuosas de los precursores.	22
Figura 2.2. Etapas del método Pechini para la obtención de KNN-xBNT.	23
Figura 2.3. Fotografías del proceso de síntesis de polvos de KNN-xBNT por el método Pechini. (a) solución homogénea que contiene los precursores, (b), (c) y (d) formación de la resina polimérica.	24
Figura 2.4. Etapas del método de reacción por combustión para la obtención de KNN-xBNT..	25
Figura 2.5. Fotografía del proceso de síntesis de polvos de KNN-xBNT por el método de reacción por combustión.....	25

Figura 2.6. Etapas del método de reacción por combustión modificado para la obtención de KNN.....	26
Figura 2.7. Fotografías del proceso de síntesis de polvos de KNN por el método de reacción por combustión modificado. (a) Obtención de una solución homogénea que contiene precursores y combustible, (b) Introducción del crisol en el horno precalentado, (c) calentamiento de la solución en el horno precalentado, (d) reacción por combustión y (e) polvos cerámicos de KNN.	27
Figura 2.8. Esquema ilustrativo del fenómeno de difracción de rayos X (Ley de Bragg)..	30
Figura 2.9. Esquema de la etapa de conformado y sinterización de los polvos de KNN-xBNT.	36
Figura 2.10. Programa de calentamiento empleado en el proceso de sinterización.....	38
Figura 3.1. Espectro IR de los polvos cerámicos de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 %y (d) 6 % molar.	40
Figura 3.2. Deconvolución de la zona de interés de KNN-xBNT con x: (a) 0% y (b) 6%.....	41
Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de las muestras de KNN-xBNT calcinadas a 500°C durante 2h, donde: (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.65}\text{NbO}_3$), con x: (b) 0%, (c) 2%, (d) 4% y (e) 6% [▼ KNN-xBNT, ★ fase desconocida, ● PDF 74-2025 $\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10}\text{NbO}_3$].	43
Figura 3.4. Deconvolución de los picos de difracción alrededor de $2\theta=45^\circ$ de KNN-xBNT, con x: (a) 0%,(b) 2%, (c) 4% y (d) 6%. [T: fase tetragonal, O: fase ortorrómbica].....	44
Figura 3.5. Difractogramas de rayos X de los polvos de KNN-xBNT calcinados a diferentes temperaturas, con x: (a) 2% y 500°C, (b) 2% y 700°C, (c) 6% y 500°C y (d) 6% y 700°C [▼KNN-xBNT, ★ fase desconocida].	45
Figura 3.6. Deconvolución de los picos de difracción alrededor de $2\theta=45^\circ$ de KNN-xBNT, con x: (a) 2%y (d) 6%. [T: fase tetragonal].....	46
Figura 3.7. Micrografías MET de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x:(a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 % y (d) 6 %.....	47
Figura 3.8. Micrografías MEB de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 % y (d) 6%.....	48

Figura 3.9. Micrografías MEB de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x=2%, (a) 500°C y (b) 700°C.	49
Figura 3.10. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas de KNN obtenidas por el método Pechini (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$), (b) muestra con tratamiento térmico a 500°C durante 2 horas y (c) muestra sinterizada a 1100°C durante 3 horas. [(a) y (c) se indexan con los mismos planos, [▼ KNN-xBNT, ● PDF 74-2025 $\text{Na}_{0,90}\text{K}_{0,10}\text{NbO}_3$].....	50
Figura 4.1. Espectro FT-IR de los polvos cerámicos de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 % y (d) 6 %.....	51
Figura 4.2. Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de las muestras de KNN-xBNT con x: (a) 0 % y (b) 6 %.....	52
Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de las muestras de KNN-xBNT calcinadas a 500°C durante 2h, donde: (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$), (b) x=0%, (c) x=2%, (d) x=4% y (e) x=6% [▼KNN-xBNT, ★ PDF 021-1295 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, ● PDF 044-0060 $\text{NaNb}_4\text{O}_{11}$, ○ PDF 32-0822 KNbO_3].	53
Figura 4.4. Micrografías MET de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 % y (d) 6 %.....	54
Figura 4.5. Micrografías MEB de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 % y (c) 4 %.....	55
Figura 5.1. Espectro FT-IR de los polvos cerámicos de KNN: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.	57
Figura 5.2. Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de las muestras de KNN: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.	58
Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de los polvos cerámicos de KNN obtenidos a diferentes temperaturas, donde: (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$), (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C y (e) 800°C [▼KNN].	60
Figura 5.4. Estructura cristalina de KNN obtenida a 600 °C.....	61
Figura 5.5. Micrografías MEB Y EDS de las muestras obtenidas de KNN: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.	62
Figura 5.6. EDS de la región marcada con un círculo en la micrografía de la figura 5.5 (a).	63
Figura 5.7. Dependencia de ϵ' con la temperatura a diferentes frecuencias para	

cerámicas de KNN obtenidas por el método de reacción por combustión
modificado..... 65

Figura 5.8. Perdidas dieléctricas ϵ'' con la temperatura a diferentes frecuencias para
cerámicas de KNN obtenidas por el método de reacción por combustión
modificado..... 66

ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Divulgación de resultados	70

RESUMEN

La búsqueda de alternativas de materiales piezoeléctricos libres de plomo ha enfocado la atención en titanatos de bismuto modificados, niobatos alcalinos y en sistemas que posean Contorno de fase morfotrópico (CFM) [1]. Entre ellos el $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, se ha considerado un buen candidato para la fabricación de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo debido a la relativamente alta temperatura de Curie $\sim 420^\circ\text{C}$ [2]. El $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, presenta CFM para composiciones en torno a 50% de K y 50% de Na, el cual separa dos fases ortorrómbicas y, al igual que para el PZT, presenta un aumento en sus propiedades para composiciones cercanas al CFM [1]. La solución sólida $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, es un material ferroeléctrico que presenta buenas propiedades piezoeléctricas, que lo convierte en un buen candidato para ser utilizado en dispositivos electrónicos.

Ya que las propiedades del material cerámico dependen fuertemente de las características del polvo de partida, en este trabajo se analizó la influencia de los métodos de síntesis pechini y reacción por combustión en las características estructurales, microestructurales y eléctricas de la solución sólida $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ dopada con Bi y Ti.

La espectroscopia infrarroja y la difracción de rayos-X permitieron concluir sobre la influencia que tiene la variación bismuto-titanio en la estructura cristalina del polvo cerámico sintetizado. La microscopia electrónica de barrido y de transmisión permitió determinar la morfología y el tamaño de partícula. El análisis derivado de electro dispersión de rayos X permitió analizar la composición estequiometría de las muestras obtenidas. Las cerámicas obtenidas se caracterizaron eléctricamente.

INTRODUCCIÓN

El niobato de potasio y sodio, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN), se ha considerado un buen candidato para la fabricación de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo debido a su buena respuesta piezoeléctrica y la relativamente alta temperatura de Curie $\sim 420^\circ\text{C}$ [2]. Sin embargo, el principal inconveniente en la obtención de cerámicas de KNN, es la necesidad de una manipulación especial de los polvos de partida, la sensibilidad de las propiedades a la no estequiometría y el complejo proceso de densificación [2], lo que genera una gran disminución de sus propiedades ferroeléctricas [3]. Un gran número de investigaciones se han enfocado en mejorar las propiedades eléctricas del KNN mediante la formación de soluciones sólidas de este sistema con otros que poseen estructura tipo perovskita lo que mejora la obtención de cerámicas densas y mejora sus propiedades eléctricas.

Las propiedades de un producto cerámico cualquiera en su estado final, es decir luego del conformado y del proceso de sinterización, dependen en gran medida de la naturaleza y características de los polvos utilizados como material de partida. Los nuevos descubrimientos de innovadores materiales son usados para aplicaciones biomédicas, cerámicas compuestas de nano-granos, nano-compuestos, entre otras. Existen métodos de síntesis de polvos muy versátiles que permiten un cierto grado de control sobre tamaño, forma, fase cristalina y composición química como por ejemplo los métodos de síntesis Pechini y reacción por combustión, utilizados en este trabajo de investigación.

Ya que las cerámicas basadas en KNN dependen fuertemente de las características del polvo de partida, debe utilizarse para su obtención métodos de síntesis que garanticen el control estequiométrico, disminución de la temperatura de síntesis y sinterización, reproducibilidad del proceso, etc. El método pechini y el método de reacción por combustión permiten la síntesis a baja temperatura,

obteniéndose polvos cerámicos cristalinos de tamaño nanométrico con homogeneidad y pureza química [4, 5].

En este trabajo se analiza la influencia de estos dos métodos de síntesis sobre las características de los polvos cerámicos del sistema $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-x(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$, [KNN-xBNT], con $0\% < x < 6\%$. Estas características fueron determinadas por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, área superficial específica, espectroscopia de energía dispersiva, y microscopia electrónica de transmisión y de barrido. Adicionalmente, se analizó la influencia de la estequiometría del sistema estudiado (cuando se varía la cantidad de bismuto y titanio en la estructura) sobre las características estructurales, microestructurales y eléctricas.

Para una mejor comprensión del desarrollo de la investigación, en el capítulo 1, marco teórico, se enuncian conceptos sobre los materiales cerámicos ferroeléctricos, específicamente los que tienen estructura perovskita y en especial el sistema en estudio. Adicionalmente, se presentan los métodos de síntesis, procesamiento y caracterización utilizados en este trabajo. En el capítulo 2, se listan los materiales usados como precursores, se discute la metodología seguida en los procesos de síntesis y procesamiento de los polvos cerámicos y densificación de las muestras cerámicas; también se describen los procesos seguidos para la caracterización de los polvos y las muestras cerámicas. En los capítulos 3, 4 y 5, se presentan los resultados de la síntesis de los polvos cerámicos, la caracterización de estos, el procesamiento y la densificación de las muestras que presentaron la fase deseada. Más adelante se enuncian las conclusiones, los trabajos futuros y los eventos en los que ha sido socializado el trabajo realizado y finalmente las referencias.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. FERROELECTRICIDAD

El descubrimiento de la ferroelectricidad tuvo inicio en intensos y consecutivos estudios de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de determinados cristales polares. La verificación de ciertas anomalías en estas propiedades físicas estimuló estudios más profundos, los cuales culminaron con el descubrimiento de la ferroelectricidad. Apenas descubierta hace 80 años, esta propiedad física jugó importancia relevante en el medio académico impulsada, principalmente, en las últimas décadas por el creciente desarrollo tecnológico.

1.1.1. Trayectoria histórica de la ferroelectricidad. La ferroelectricidad tiene su origen en el año 314 a.c., con la observación de la respuesta eléctrica en cristales de turmalina cuando este material era sometido a calentamiento; estos cristales podían ser encontrados en la naturaleza con relativa abundancia y utilizados frecuentemente en estas investigaciones. En 1824 Brewster nombró a esta propiedad física como piroelectricidad. En este año, esta propiedad fue descubierta en un material sintetizado llamado Sal de Rochelle (tartrato tetra hidratado de sodio y potasio, $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) que curiosamente fue preparada por Elie Seignette en la mitad del siglo XV con fines medicinales en la ciudad de Rochelle, Francia. En 1880, los hermanos Pierre y Jacques Curie descubrieron en la sal de Rochelle una nueva propiedad física llamada por ellos como piezoelectricidad [6, 7]. En ese momento no se sabía que los materiales piroeléctricos podrían reorientar su polarización por la acción de un campo eléctrico externo. En 1920, Joseph Valasek observó una anomalía en el comportamiento piezoeléctrico de la sal de Rochelle que indicaba que el comportamiento lineal, entre polarización y campo, ya no era válido para regímenes de altos campos eléctricos. Descubrió, con éxito, que la sal de Rochelle podría invertir su polarización espontánea por la acción de un campo eléctrico [7];

hoy llamamos a esta propiedad física como ferroelectricidad. Valasek observo en sus resultados experimentales un aspecto muy similar entre los ciclos de histéresis que había obtenido para la sal de Rochelle, con aquellos observados para los materiales ferromagnéticos. Inicialmente Valasek adoptó el término electricidad de Seignette para el fenómeno, siendo el término ferroelectricidad, propiamente dicho, adoptado en la década de los 40. La figura 1.1 muestra la curva de histéresis del trabajo pionero de Valasek reportando el descubrimiento de la ferroelectricidad, este trabajo dio inicio a un nuevo y amplio campo de investigación de la física de la materia condensada.

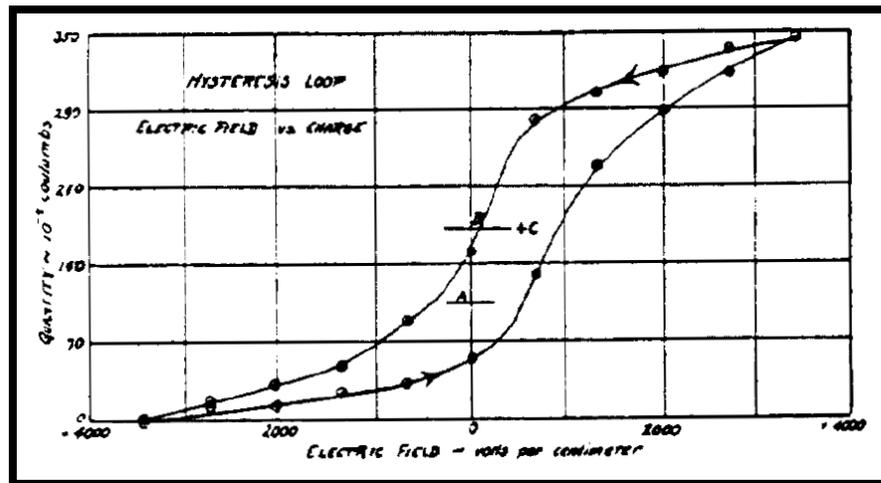


Figura 1.1. Primera curva de histéresis publicada por Joseph Valasek [7].

A pesar del descubrimiento del efecto ferroeléctrico, el cual representaba un nuevo fenómeno físico a ser investigado, inicialmente hubo poco interés por parte de los investigadores de aquella época por este tema. La poca reproducibilidad de la sal de Rochelle en su fase ferroeléctrica, y la ausencia de una interpretación teórica del fenómeno contribuirían a ello. Sin embargo, la falta de una perspectiva de posibles aplicaciones tecnológicas, para la ferroelectricidad, fue uno de los factores más importantes para que este fenómeno fuera relegado a segundo

plano; una vez que se descubrieron las aplicaciones, la piezoelectricidad fue considerada de mayor interés.

La ferroelectricidad fue inicialmente investigada en materiales monocristalinos, y entre los monocristales más estudiados estaban la sal de rochelle o KDP (KH_2PO_4) y el titanato de bario (BaTiO_3). Entre ellos, los monocristales de BaTiO_3 fueron los más investigados debido a su relativa simplicidad estructural, con relación a los demás cristales.

Entre tanto, en la década de los 40, una nueva frontera para la investigación de la ferroelectricidad fue impulsada por intereses militares, dando paso al descubrimiento de nuevos materiales cerámicos que poseían esta propiedad, por ejemplo las cerámicas basadas en titanato zirconato de plomo (PZT). Las cerámicas de BaTiO_3 fueron las primeras en ser sintetizadas y hasta hoy se cuentan entre las más importantes [7].

En la década de los 50 comenzó a surgir una fuerte demanda para la construcción de memorias para computadores y los materiales ferroeléctricos pasaron a ser fuertes candidatos para desempeñar esta función. Los requisitos básicos de polarización estable y la posibilidad de que ésta pueda ser invertida a través de la aplicación de un campo eléctrico eran satisfechos por los materiales ferroeléctricos. Entre tanto, estos cuerpos cerámicos sintetizados en forma de pastillas presentaban un tamaño no favorable para la confección de memorias; para solucionar este problema, intensos esfuerzos fueron hechos hasta que en 1983 fue posible la obtención de películas delgadas ferroeléctricas [8]. Tomando como ejemplo el BaTiO_3 , es posible la obtención de materiales ferroeléctricos en forma de monocristales, pastillas y películas delgadas, en todas estas formas el material puede presentar diferentes simetrías cristalinas y sus propiedades ferroeléctricas cambian sensiblemente cuando se presenta una transición entre

ellas (figura 1.2). Este hecho representa una variable importante a tener en cuenta en el estudio de la ferroelectricidad.

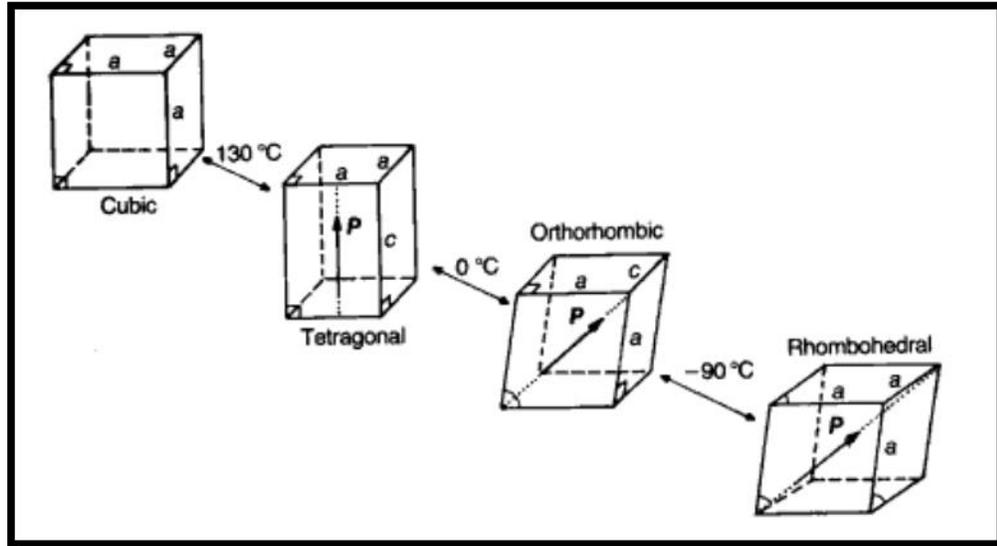


Figura 1.2. Transformaciones cristalográficas del BaTiO₃ [6].

1.2. ASPECTOS MICROSCÓPICOS DE ALGUNOS FERROELÉCTRICOS

Las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas son dependientes de las características estructurales y composicionales, siendo común observar que materiales estructuralmente similares presentan diferencias entre sus propiedades físicas. Existe un grupo de estructuras cristalinas características de los materiales ferroeléctricos, entre las que se destacan: la tipo perovskita, pirocloro, tungsteno-bronce y láminas de bismuto, y entre ellas la estructura perovskita es de las más estudiadas [9].

En el próximo apartado discutiremos algunos aspectos relacionados con la estructura tipo perovskita. Esta estructura está entre las más importantes y versátiles, tal que a partir de modificaciones adecuadas en su composición química se generan significativos cambios en sus propiedades físicas [9].

1.3. MATERIALES FERROELÉCTRICOS CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

La mayoría de las cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas (PbTiO_3 , BaTiO_3 , PZT, KNbO_3 , CaTiO_3) presentan estructura tipo perovskita. “Perovskita” es el nombre de un grupo de compuestos cuya fórmula general es ABX_3 , figura 1.3, donde A es el catión metálico con mayor radio iónico, ubicado en los vértices de la misma (Pb^{+2} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , K^{+1} , Na^{+1} , etc.), B es el catión metálico de radio iónico menor situado en el centro de la celda (Nb^{+5} , Ta^{+5} , Ti^{+4} , Sn^{+4} , Zr^{+4} , etc.), y en el centro de las caras se ubica el anión no metálico X (como por ejemplo O^{-2}) [10].

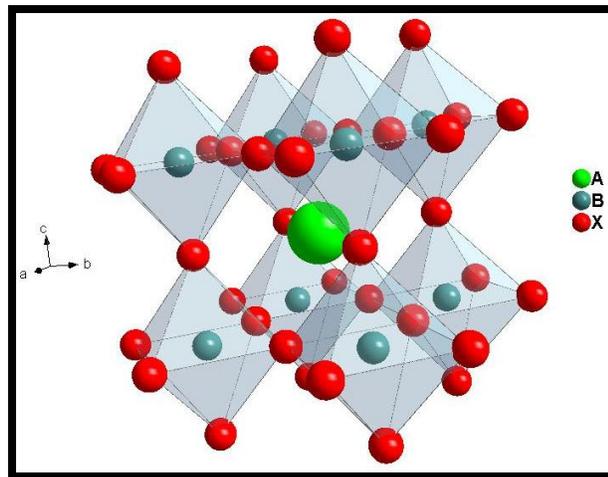


Figura 1.3. Celda unitaria ABO_3 tipo perovskita.

La estructura cristalina de la perovskita ideal, ABX_3 , es cúbica ($\text{Pm}3\text{m}$), y su esqueleto lo forman octaedros $[\text{BX}_6]$, unidos entre sí por los vértices [3]; la unión de ocho de ellos forma en su interior sitios intersticiales cúbicos y octaédricos ocupados por el catión A, figura 1.3. Sin embargo, no todas las perovskitas se ajustan al modelo ideal, muchas de ellas sufren distorsiones, haciendo interesante su estudio por las diferentes propiedades derivadas de estas [3]. Frecuentemente, en las perovskitas, se producen desplazamientos atómicos que pueden ser de

distinta clase, figura 1.4, (a) por alargamiento de los octaedros de oxígeno, que se sitúan alrededor del catión B, pudiendo llegar a formar una bipirámide de base cuadrada; (b) por giros de los octaedros $[BX_6]$, modificando así la cavidad ocupada por el catión A; (c) por el movimiento del catión B que, situado en el centro del octaedro, puede desplazarse de dicha posición [3].

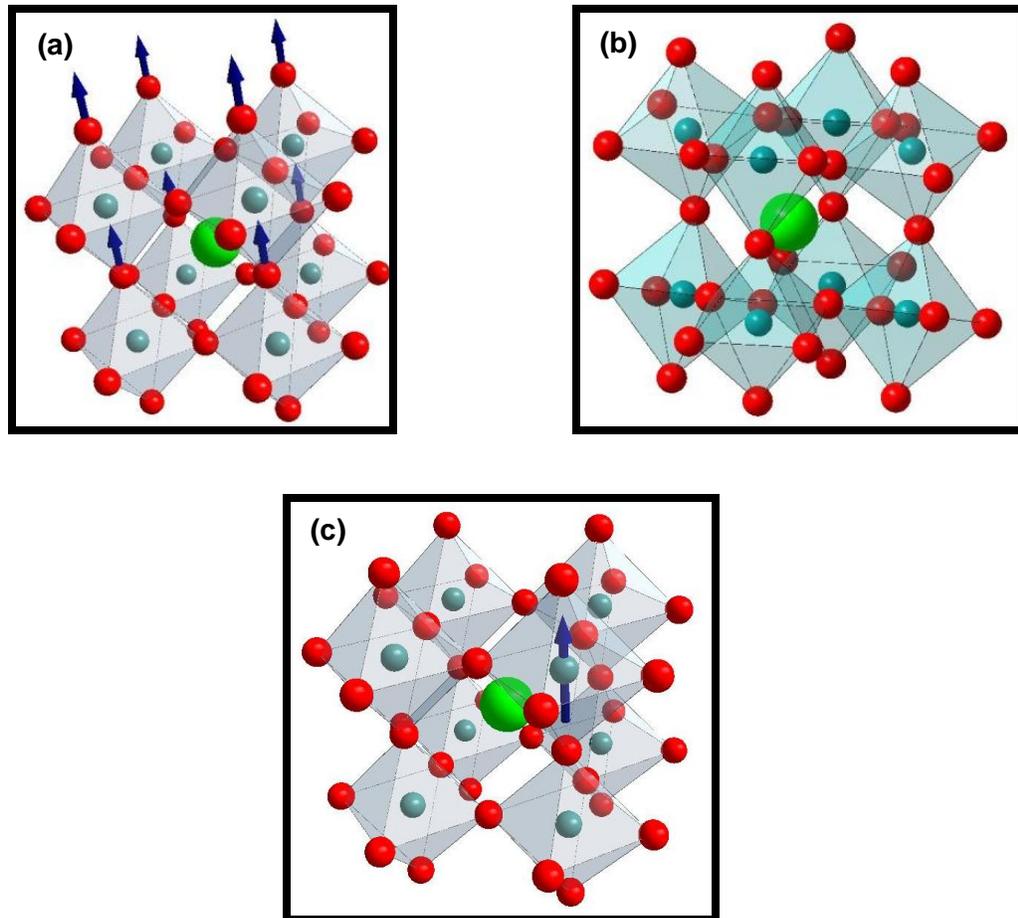


Figura 1.4. Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) giro de los octaedros y (c) movimiento del catión B.

Aunque existe multitud de combinaciones de cationes y aniones capaces de ocupar las posiciones A, B y X, hay condiciones que limitan la formación de esta estructura, una de ellas, el factor de tolerancia (t), está relacionada con la razón

entre los radios de los iones que la componen y es dado por la siguiente expresión:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1.1)$$

El parámetro t es una medida de la estabilidad de la estructura perovskita; R_A , R_B y R_X son los radios iónicos de los cationes A, B y del anión X, respectivamente. El factor de tolerancia tiene un valor típico entre 0,75 y 1 [3]; para valores del factor de tolerancia fuera de este rango no se presentan estructuras perovskitas [6]. 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 [3].

Los posibles desplazamientos, unidos a la creación de vacancias o a la incorporación de diferentes cationes A, B, o ambos, hacen que estos compuestos presenten estructuras y propiedades físico-químicas interesantes y diferentes [3]. Existen perovskitas ferroeléctricas (BaTiO_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.

1.4. GENERALIDADES DELNIOBATO DE SODIO Y POTASIO $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$

Los materiales ferroeléctricos son un “subconjunto” de los materiales piezoeléctricos. Los materiales ferroeléctricos pueden ser encontrados en la forma de monocristales o policristales (cerámicas). Las cerámicas ferroeléctricas, además de poder ser fabricadas con menor costo que los monocristales posibilitan un amplio ajuste de composiciones. A pesar de todo, las propiedades de los materiales cerámicos ferroeléctricos son fuertemente dependientes de la ruta escogida tanto para la síntesis de los polvos como para el procesamiento de los cuerpos cerámicos. Diferentes técnicas de caracterización (físicas, estructurales,

microestructurales, eléctricas, entre otras) pueden ser utilizadas para controlar y adecuar el procesamiento del material cerámico.

Concretamente los materiales piezoeléctricos se utilizan como transductores, dispositivos que convierten la energía eléctrica en mecánica, o viceversa. Las aplicaciones comunes de los piezoeléctricos incluyen micrófonos, generadores ultrasónicos, sensores de presión y sonares. Entre este tipo de materiales se encuentran los titanatos de bario y plomo, zirconato de plomo (PbZrO_3), titanatozirconato de plomo (PZT), fosfato diácido de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) y cuarzo. El comportamiento piezoeléctrico de una muestra puede mejorarse al calentarla por encima de la temperatura de Curie y enfriar después hasta temperatura ambiente en un campo eléctrico intenso (polarización) [11].

Los cerámicos piezoeléctricos basados en PZT son muy usados como actuadores, sensores y transductores, debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas. Una característica de estos materiales es la aparición de un límite de CFM, figura 1.5 [3]. Las composiciones cerca de esta frontera muestran excelentes propiedades electromecánicas como consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia entre dos fases, tetragonal y romboédrica, que permite una mayor y mejor reorientación de los dominios durante el proceso de polarización de las cerámicas debido a la presencia de un mayor número de las posibles direcciones de la polarización (6 de la fase tetragonal, y 8 de la fase romboédrica) [6]. Pero el óxido de plomo es un metal pesado de alta 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. Además, la volatilización del PbO durante la sinterización a alta temperatura, no sólo provoca contaminación ambiental sino que también genera inestabilidad de la composición y de las propiedades eléctricas de los productos. Por ello, el desarrollo de

cerámicas piezoeléctricas libres de plomo, con el fin de reemplazar las cerámicas basadas en PZT, se ha convertido en el interés principal para el desarrollo actual de los materiales piezoeléctricos [12].

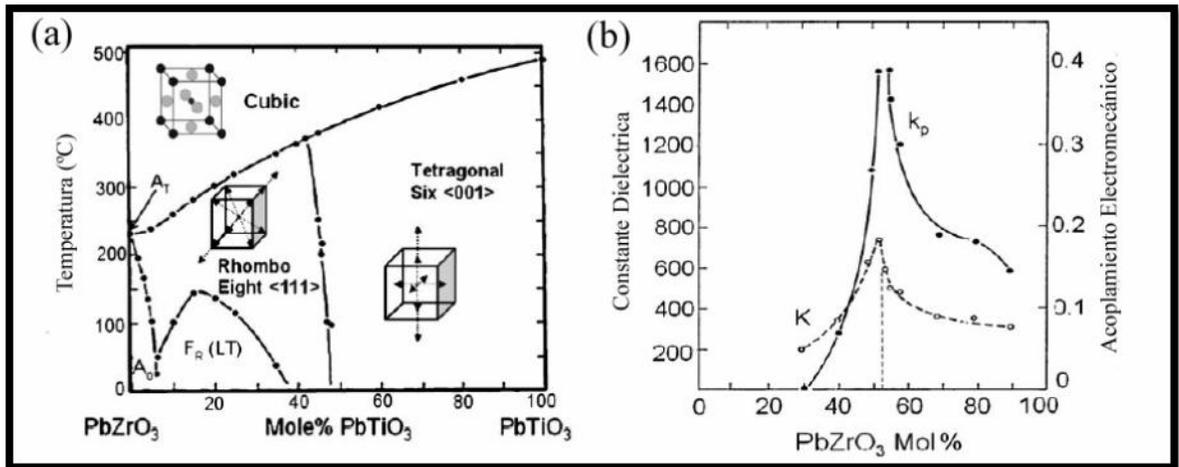


Figura 1.5. (a) Frontera de contorno de fase morfotrópica (CFM) en el sistema Pb(Zr, Ti)O₃ y (b) la mejora de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas.

La búsqueda de alternativas de materiales piezoeléctricos libres de plomo se ha enfocado la atención en los titanatos de bismuto modificados, niobatos alcalinos y en sistemas que posean CFM [13]. Entre ellos, el KNN, se ha considerado un buen candidato para la fabricación de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo debido a que tiene una alta temperatura de Curie ~420°C [2].

El KNN presenta un CFM para composiciones en torno al 50% de K y 50% de Na, el cual separa dos fases ortorrómbicas y, al igual que para el PZT, presenta un aumento en sus propiedades para composiciones cercanas al CFM, figura 1.6 [3, 14]. Una de las justificaciones de la reducida sinterabilidad del KNN es el bajo punto de fusión del KNbO₃, aproximadamente a 1058°C [15]. El resultado de la baja densificación obtenida durante el proceso de sinterización hace que el KNN no presente buenas propiedades piezoeléctricas, dificultad que generalmente se

resuelve con el uso de diferentes aditivos, en la forma de elementos o compuestos que mejoren la sinterabilidad [16,17,18].

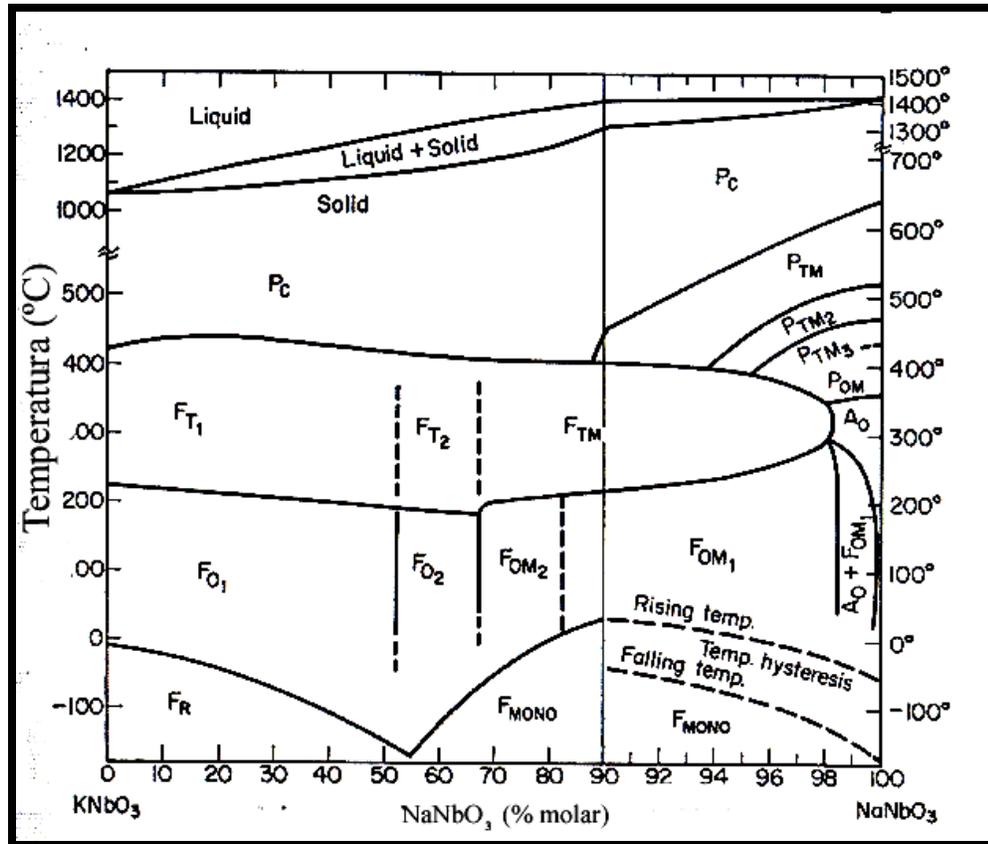


Figura 1.6. Diagrama de fases para el sistema KNbO₃-NaNbO₃ P_C, fase cúbica paraeléctrica, P_{TM1}, fase tetragonal paraeléctrica, P_{TM2-3}, fase pseudo-tetragonal paraeléctrica, P_{OM}, fase ortorrómbica paraeléctrica, A₀, fase ortorrómbica antiferroeléctrica, F_{MONO}, fase monoclinica ferroeléctrica, F_{O(M1-2)}, fase ortorrómbica ferroeléctrica, F_{T1-2(M)} fase tetragonal ferroeléctrica y F_R fase romboédrica ferroeléctrica [3].

1.4.1. Propiedades dieléctricas del K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃. La permitividad dieléctrica de los materiales, comúnmente considerada invariable, presenta fluctuaciones debido a los cambios en los parámetros de red de la estructura, la temperatura, el cambio espontáneo de la polarización y la frecuencia; su valor proporciona valiosa información sobre la física molecular del material. El KNN exhibe la misma

secuencia de transiciones de fase que el KNbO_3 [3], transformándose de una simetría ortorrómbica a tetragonal a $\sim 207^\circ\text{C}$, a partir de la fase tetragonal pasa a la fase cúbica $\sim 437^\circ\text{C}$ [3], lo que se observa en la figura 1.7. Las fases con simetría tetragonal y ortorrómbica son fases ferroeléctricas, mientras que la fase cúbica es paraeléctrica.

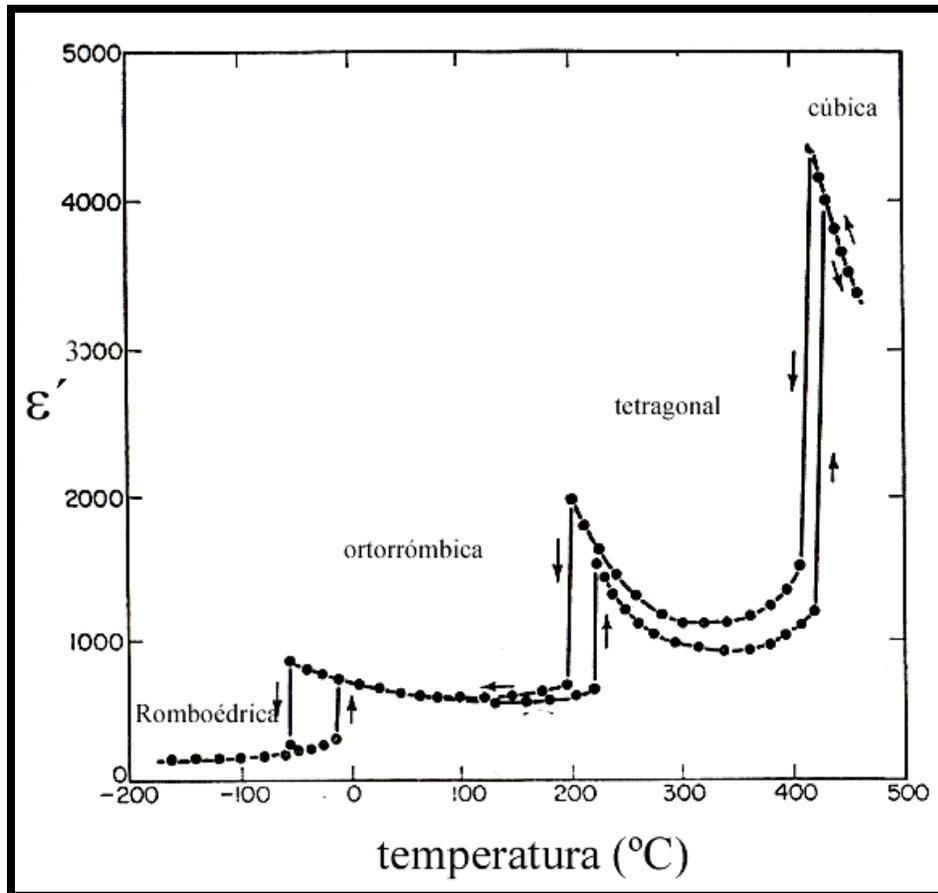


Figura 1.7. Constante dieléctrica en función de la temperatura para un monocristal de KNbO_3 [3].

En la temperatura de Curie, los cambios de la constante dieléctrica (ϵ) están descritos por la ley de Weiss-Curie [3]:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{T-T_C} \quad (1.2)$$

donde C es la constante de Curie, ε_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2)$) y T_C la temperatura de Curie expresada en °C. Se puede observar que, después de superar la temperatura de Curie, el valor de la constante dieléctrica decrece rápidamente.

El comportamiento de la permitividad de los materiales cuando se aplica un campo eléctrico variable, en el caso más general, se analiza considerando que los dipolos eléctricos de la muestra tienden a alinearse con él, lo que ocasiona pérdidas de energía por la fricción que experimentan los dipolos eléctricos al tratar de alinearse con esta dirección cambiante del campo eléctrico.

La relación entre la capacitancia y permitividad de un material situado entre las placas de un capacitor de placas paralelas está dada por [19]:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (1.3)$$

donde C es la capacitancia, ε es la permitividad dieléctrica del material, A es el área de las placas y d es la separación entre ellas, relación que es válida para campos eléctricos constantes. Para un campo eléctrico que oscila armónicamente, a una frecuencia determinada ω , se introduce el concepto de permitividad dieléctrica compleja permitiendo que en la ecuación 1.3, ε sea compleja, es decir, que:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.4)$$

Con lo que 1.3 se transforma en:

$$C = \epsilon' \frac{A}{d} - j\epsilon'' \frac{A}{d} \quad (1.5)$$

La parte real corresponde a la permitividad del campo constante, ϵ' , y el nuevo término imaginario está relacionado con el factor ϵ'' conocido como factor de pérdida del material dieléctrico [19]. Lo que se puede interpretar en el sentido de que la capacitancia está formada por dos términos: una parte real que corresponde a un capacitor con dieléctrico perfecto, es decir sin pérdidas, y una parte imaginaria que representa las pérdidas dentro del dieléctrico. Conociendo la geometría del capacitor se podrá determinar los valores de ϵ' y ϵ'' . [19].

1.5. INCORPORACIÓN DE DOPANTES

La introducción de elementos químicos en la estructura cristalina puede alterar sensiblemente las propiedades físicas de los materiales ferroeléctricos, modificando sus características piezoeléctricas, dieléctricas y ferroeléctricas. Cuando los iones de la red son sustituidos por elementos aliovalentes, estos pueden ser clasificados en dos grupos, en analogía con la nomenclatura de la física de semiconductores: donadores y aceptores. En la sección 1.5.1 serán discutidos algunos de los efectos generados sobre las propiedades físicas del material por la inclusión de estos elementos en la estructura cristalina. Llamaremos defecto puntual a todo átomo, vacancia o una asociación de estos elementos introducidos en la red, en sustitución de un ión o átomo constituyente del material considerado como ideal. En nuestro estudio serán abordados apenas los defectos incorporados directamente en la red, de tal modo que se excluyen los defectos intersticiales. Estos aditivos, cuando son adicionados a la estructura perovskita, son incorporados en los sitios A y/o B, respetando el límite de solubilidad de cada impureza [8].

1.5.1. Generalidades. El dopado consiste en introducir en la estructura de un material otros elementos químicos en bajas concentraciones, con el fin de dar lugar a modificaciones estructurales y que permiten mejorar sus características. Dada la capacidad que tiene la estructura perovskita para hospedar iones de distinto tamaño, es posible obtener un amplio número de soluciones sólidas utilizando diversos dopantes, por lo que el efecto sobre las propiedades del material depende de la concentración y del sitio que ocupa el dopante en la red cristalina que lo hospeda.

El dopado se utiliza habitualmente como un método eficiente para la reducción de las pérdidas dieléctricas y mecánicas en las cerámicas piezoeléctricas [3]. Existen básicamente tres grupos de dopantes [6]:

- **El grupo de los donadores:**

Pertencen a este grupo elementos que son incorporados en la estructura cristalina con valencia mayor que la del catión sustituido. Por ejemplo Bi^{+3} (121 pm), Sr^{+2} (131), Pb^{+2} (120 pm), Ba^{+2} (147 pm) y Ca^{+2} (118 pm) en las posiciones del K^{+1} (155 pm) y/o Na^{+1} (124 pm) [14].

- **El grupo de los aceptores:**

A este grupo pertenecen los elementos con valencia menor que la del catión sustituido, por ejemplo Ti^{+4} (60,5 pm), Ta^{+4} (64 pm) y Fe^{+3} (55-64 pm) en las posiciones del Nb^{+5} (64 pm) [14].

- **El grupo de los isovalentes:**

Son iones cuya valencia es la misma y cuyos radios iónicos son similares a los de los iones reemplazados; por ejemplo Li^{+1} (100 pm) en las posiciones del Na^{+1} y/o K^{+1} [14].

1.6. SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS

Los polvos cerámicos son muy importantes en la mayoría de los campos de aplicación de los materiales: catalizadores, fármacos, alimentos, entre otros. La síntesis de polvos cerámicos es tema de investigación y desarrollo que atrae el interés de investigadores e ingenieros. La motivación tecnológica que conduce al interés incluye nuevas propiedades, nuevas microestructuras, menor temperatura de procesamiento y mayor reproducibilidad, la cual disminuye las cantidades de pérdidas en el producto final. La motivación científica es el desarrollo de nuevas microestructuras-modelo que den luz sobre los fundamentos de procesos, tales como: dispersión, granulación, conformación y densificación, que permitan desarrollar relaciones más precisas entre microestructura y propiedades. La lista de características controlables incluye: tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula, morfología, grado de aglomeración, tipo de fase y pureza química, entre otros.

En la síntesis de materiales, parámetros tales como tamaño y morfología de partícula, entre otros, pueden determinar la aplicación tecnológica del material sintetizado. Existen diversos métodos de síntesis que favorecen una u otra característica exigida para una aplicación particular, entre ellos: Pechini, combustión, mezcla de óxidos, mecanoquímica, sol-gel, hidrotermal, precipitación controlada, por ejemplo [20]. Algunos de los métodos son más complejos, presentando tanto ventajas como inconvenientes, haciendo necesario el estudio sistemático sobre la adecuación y ajuste de un método en particular, tanto desde el punto de vista económico, como de los resultados que ofrece. A continuación describiremos dos métodos de síntesis, de los anteriormente mencionados, que serán utilizados en este trabajo para la síntesis del sistema KNN-xBNT.

1.6.1. Síntesis de polvos cerámicos por el método pechini. El método Pechini se realiza en un medio líquido conformado por un polialcohol y un ácido carboxílico, principalmente ácido cítrico, solución en la que son solubles un amplio rango de sales metálicas [4]. La presencia simultánea de un polialcohol y un ácido carboxílico, facilita el proceso de poliesterificación. Esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos [4].

En general, durante el método Pechini se adicionan las sales que contengan los cationes de interés, a una solución compuesta de ácido cítrico y etilenglicol en relación 4:1. Esta mezcla; en agitación continua, debe llevar a la conformación de una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, experimenten polimerización dando origen a una resina viscosa [4, 21]. Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede esquematizar de la siguiente manera [22]:

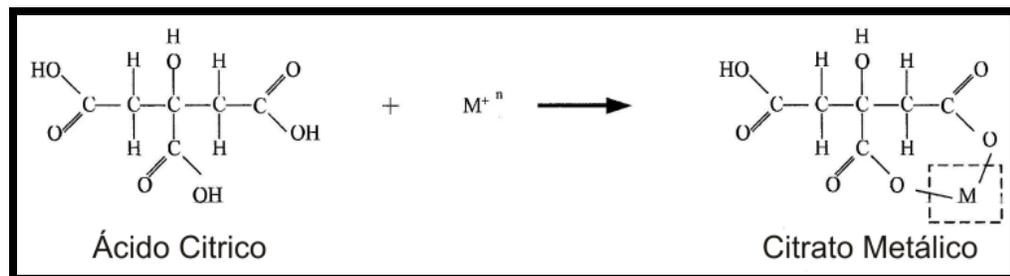


Figura 1.8. Reacción de esterificación.

Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por acción de la temperatura, se puede representar así [4]:

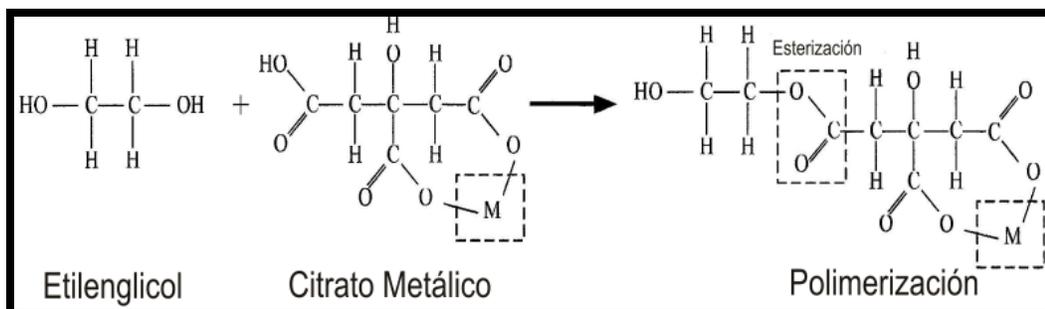


Figura 1.9. Reacción de poliesterificación.

En la práctica no se ha determinado si las reacciones mostradas en la figura 1.8 y en la figura 1.9 ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que el solvente se evapore dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 450°C.

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea sintetizar.

Un aspecto importante del proceso es el de obtener un precursor polimérico homogéneo con una estequiometría similar a la del producto final deseado. Dada

la alta estabilidad térmica del complejo metal-ácido cítrico, a la temperatura de operación, los iones metálicos pueden ser inactivados en la malla polimérica preservándose la relación estequiométrica de la solución de partida.

El calentamiento de la resina polimérica, a temperaturas cercanas a 300°C, ocasiona un quiebre del polímero y como consecuencia se genera una disminución en la segregación de los cationes. Además, debido a la existencia de una malla altamente viscosa en el sistema, durante la pirolisis se tendrá una baja movilidad de los cationes. Esto representa una ventaja del proceso de síntesis, especialmente cuando se trata de sintetizar óxidos multicomponentes complejos para los cuales es crucial obtener un precursor polimérico con elementos bien intercalados. Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación, o precipitación, preferencia de fases en la solución debido a la fijación de los cationes a la resina; este hecho facilita el control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Utilizando este método se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes, con las siguientes características: alta pureza del producto, semejante a la de los materiales de partida, homogeneidad a escala atómica, tamaño de partícula muy pequeño.

Obtener homogeneidad microestructural en un dispositivo es imposible si el polvo cerámico de partida no presenta una distribución homogénea de tamaño de partícula. La presencia de aglomerados duros en el polvo cerámico genera crecimiento exagerado de grano debido a la tendencia que tienen las partículas que componen el aglomerado a densificar entre si y segregarse de la matriz [23]. Puesto que la fuerza conductora de la sinterización es la reducción de la energía libre superficial, una superficie específica elevada asociada a un tamaño de partícula pequeño, conduciría a una mejor densificación de las piezas con tratamientos térmicos más cortos a temperaturas menores.

1.6.2. Síntesis por el método de reacción por combustión. La síntesis vía combustión se destaca como un importante y moderno procedimiento para la síntesis instantánea de óxidos cerámicos multicomponentes, cristalinos, submicrométricos y con distribución de tamaño de partícula estrecha, por lo que centenas de compuestos con buenas características pueden ser obtenidos satisfactoriamente, entre ellos ferritas, mullita, aluminatos de litio, zirconia, perovskitas, titanatos, etc. [24]. La síntesis por combustión es un proceso muy simple, que utiliza una reacción química muy rápida y exotérmica para formar el producto deseado. La característica principal de este proceso es que el calor requerido para conducir la reacción es suplido por la propia reacción y no a partir de una fuente externa [25]. En las reacciones vía combustión, los reactivos utilizados son normalmente nitratos y carbonatos metálicos como fuentes de cationes y el combustible como agente reductor. Entre los combustibles más utilizados se pueden enumerar la úrea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), TFTA ($\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), ODH ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$), etc. [5].

A partir de una fuente externa de calor, los nitratos metálicos, fuente de cationes para la formación del óxido metálico, reaccionan con el combustible (agente reductor) de manera rápida, exotérmica y auto-sostenida. Por simple calcinación, los nitratos metálicos pueden, de este modo, descomponerse en óxidos metálicos bajo calentamiento. El abastecimiento de calor externo constante es necesario para mantener el sistema a alta temperatura, para que se genere la transición de fase apropiada. Con la presencia del combustible reductor, entre tanto, la energía (química) interna lanzada a partir de la reacción exotérmica entre los nitratos y el combustible puede rápidamente calentar el sistema a alta temperatura y mantener la temperatura elevada por un cierto periodo en ausencia de una fuente de calor externo. La reacción exotérmica, es generalmente llevada a una temperatura que es mucho menor que la temperatura de transición de fase. Entonces, usando una mezcla nitrato/combustible como material inicial para el proceso de síntesis por combustión, las fases deseadas pueden ser encontradas con una significativa

reducción de energía interna. La descomposición del combustible y nitratos, resulta en una rápida evolución de un gran volumen de gas, partículas grandes o aglomerados se pueden desintegrar durante el proceso. El resultado es usualmente un producto en forma de partículas muy finas aglomeradas. Los materiales porosos pueden ser fácilmente molidos para obtener tamaño de partícula muy fino [5].

La reacción entre los nitratos y el combustible involucra los mecanismos de deshidratación, descomposición, hinchamiento y combustión. En el caso de la urea, los probables mecanismos son: fusión y descomposición de los nitratos y urea en los primeros minutos y después la formación de una espuma debido a la formación de un gel metálico $M-(OH)(NO_3)_2$, junto con otros productos como nitrato de urea ($CO(NH_2)_2$, $H_2N-CO-NH-CO-NH_2$, $HNCO$ y NH_3). Los productos de la descomposición gaseosa hacen que los reactivos espumen aún más. Los productos de la descomposición gaseosa son una mezcla de N_2 , NH_3 y $(HNCO)_3$, siendo estos los combustibles. La espuma es constituida principalmente de $(NHCO)_3$ y nitratos poliméricos, los cuales también son combustibles. Finalmente con la acumulación de combustible y temperatura suficiente, los reactivos se queman formando una llama de altísima temperatura, suficiente para la formación del óxido cerámico deseado [26].

2. DISEÑO METODOLÓGICO

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se utilizó para la obtención de muestras del sistema cerámico KNN-xBNT con $x=0\%$, 2% , 4% y 6% a través de los métodos de síntesis Pechini y reacción por combustión. También se describen los aspectos más relevantes de las caracterizaciones a las que fueron sometidas.

2.1. OBTENCIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Para la obtención del sistema KNN-xBNT por los dos métodos de síntesis se emplearon los siguientes precursores: nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, RA-Chemicals, 98%), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Aldrich, 98%), nitrato de potasio (KNO_3 , Aldrich, 99%), tetrabutóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, Aldrich, 99%) y oxalato de niobio ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, CBMM).

Se prepararon, separadamente, soluciones acuosas de los precursores a partir del proceso experimental que se describe a continuación. Los carbonatos (Na_2CO_3 y K_2CO_3) fueron disueltos en 10 ml de agua.; y en soluciones independientes, los precursores de Nb, Ti y Bi se disolvieron en 50 ml de agua en presencia de ácido nítrico (HNO_3 , Merck 65%) en una concentración 1.5 N, a una temperatura de 70°C . La adición de los precursores a la solución acuosa se realizó bajo continua agitación, ~ 300 r.p.m., hasta que no se observaron partículas de los precursores en suspensión, es decir, hasta que la solución se tornó totalmente transparente; condición que indica una homogeneidad total de los diferentes reactivos. En la figura 2.1 se indica el esquema utilizado en esta primera etapa del proceso de síntesis.

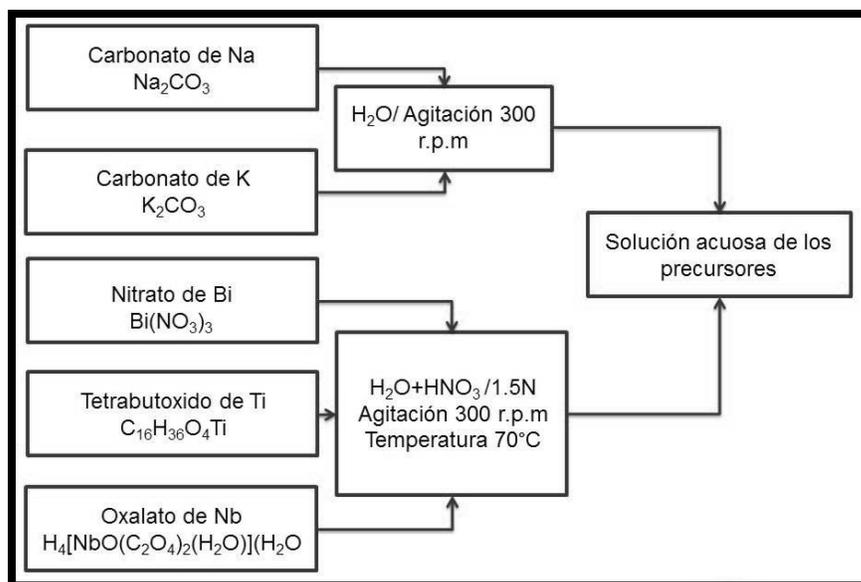


Figura 2.1. Esquema de la etapa de preparación de las soluciones acuosas de los precursores.

2.1.1. Síntesis de $(1-x)(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3)-x(Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3)$ por el método pechini.

En la figura 2.2, se muestra un diagrama de flujo que ilustra el proceso de síntesis utilizado para obtener polvos de KNN-xBNT por medio del método precursor polimérico (Pechini). Inicialmente fueron mezclados en un beaker etilenglicol ($C_2H_4(OH)_2$, Mallinckrodt 99,8%) y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, Carlo Erba 99,5%) en una relación molar de 4:1, esta solución se colocó en una plancha a temperatura de $70^\circ C$ en constante agitación hasta obtener una solución transparente. Después de enfriar esta mezcla a temperatura ambiente, se adicionaron los precursores previamente diluidos en agua y/o ácido nítrico (HNO_3) de la forma descrita anteriormente (ver figura 2.1).

Posteriormente se adicionó lentamente hidróxido de amonio para aumentar el pH ($pH=9$) de la solución final. La solución resultante se sometió a una temperatura de $120^\circ C$, en continua agitación a ~ 300 r.p.m., utilizando una plancha calefactora (figura 2.3 (a)); este proceso se realizó con el fin de eliminar los solventes

orgánicos de la solución y para favorecer las reacciones de poliesterificación (figura 2.3 (b)) y por lo tanto la conformación de la resina (figura 2.3 (c)). Esta resina (figura 2.3 (d)) se pre-calcinó a 250°C por 24 horas, en una estufa; el material sólido obtenido se sometió a tratamiento térmico de 500°C durante dos horas.

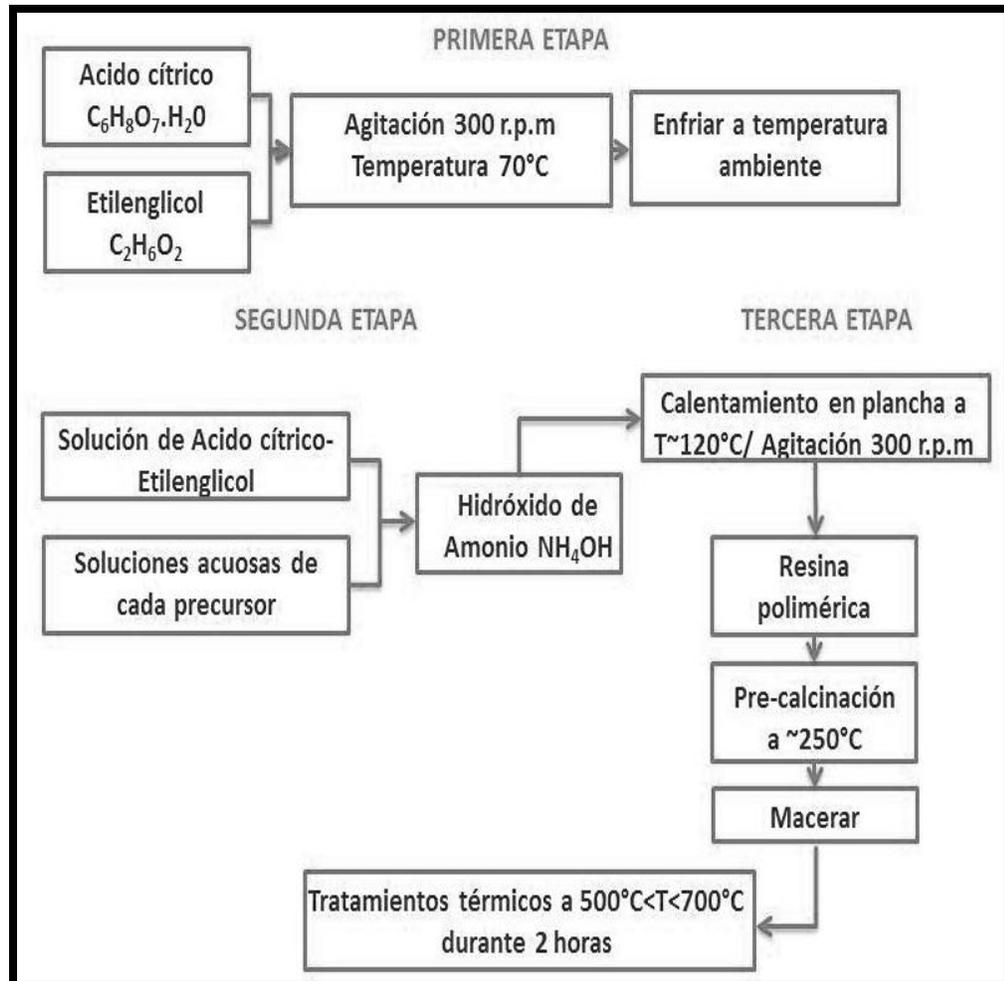


Figura 2.2. Etapas del método Pechini para la obtención de KNN-xBNT.

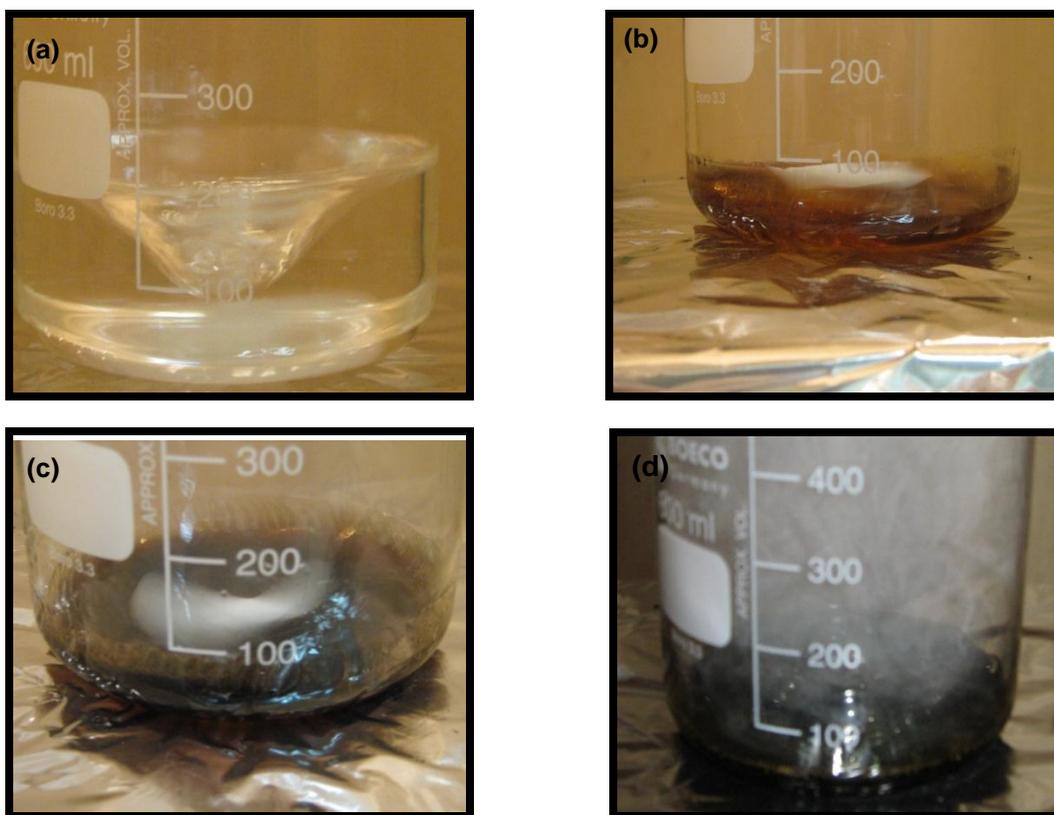


Figura 2.3. Fotografías del proceso de síntesis de polvos de KNN-xBNT por el método Pechini. (a) solución homogénea que contiene los precursores, (b), (c) y (d) formación de la resina polimérica.

2.1.2. Síntesis de $(1-x)(K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3)-x(Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3)$ por el método de reacción por combustión. Adicional a los precursores mencionados anteriormente (figura 2.1), se usó como material combustible: urea (CON_2H_4 , Merck 99,5%) y glicina ($C_2H_5NO_2$, Merck 98%), en una relación 50:50. Las etapas de síntesis del método de reacción por combustión, para la obtención de los polvos cerámicos, se indican en la figura 2.4.

Posteriormente se mezclaron, lentamente, las soluciones de los precursores en un crisol de silica vítrea tal como se puede apreciar en la figura 2.5. Luego el crisol fue colocado sobre una plancha calefactora a una temperatura de $250^{\circ}C$ en

constante agitación, ~300 r.p.m., hasta que se llevó a cabo la reacción por combustión. Después, los polvos obtenidos se trataron térmicamente a 500°C durante un periodo de dos horas.

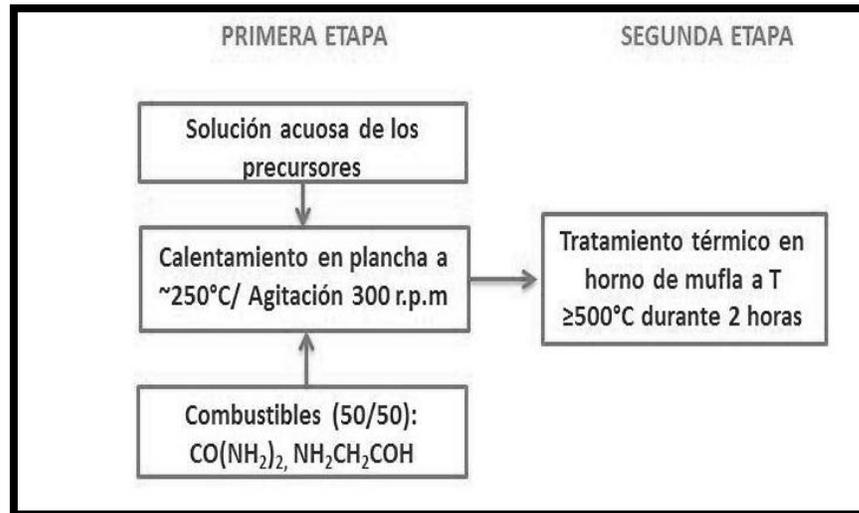


Figura 2.4. Etapas del método de reacción por combustión para la obtención de KNN-xBNT.



Figura 2.5. Fotografía del proceso de síntesis de polvos de KNN-xBNT por el método de reacción por combustión.

2.1.3. Síntesis de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ por el método de reacción por combustión modificado. Una variante del método de reacción por combustión convencional descrito anteriormente, es el método de reacción modificado. En este método se usaron los mismos precursores de Na, K y Nb, junto con el material combustible; preparándose las soluciones acuosas de cada precursor tal como fue descrito anteriormente (ver figura 2.1).

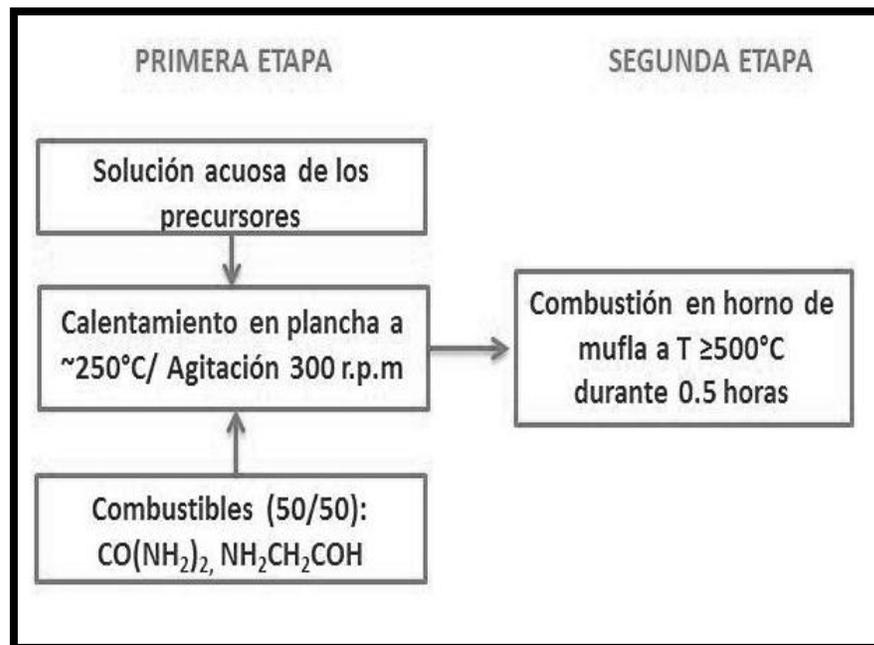


Figura 2.6. Etapas del método de reacción por combustión modificado para la obtención de KNN.

La mezcla de las soluciones acuosas y el material combustible en el crisol de silica vítrea (figura 2.7 (a)), se hizo en forma igual al mencionado en el apartado 2.1. Durante un periodo de ~ 20 minutos se calentó el crisol hasta que el líquido utilizado para solubilizar las sales fue consumido casi en su totalidad. Después, el crisol fue colocado en un horno precalentado durante 30 minutos, a la temperatura de síntesis (figura 2.7 (b)). Para observar el efecto de la temperatura sobre las

características del polvo cerámico obtenido, el precalentamiento se hizo a 500, 600, 700 y 800 °C.

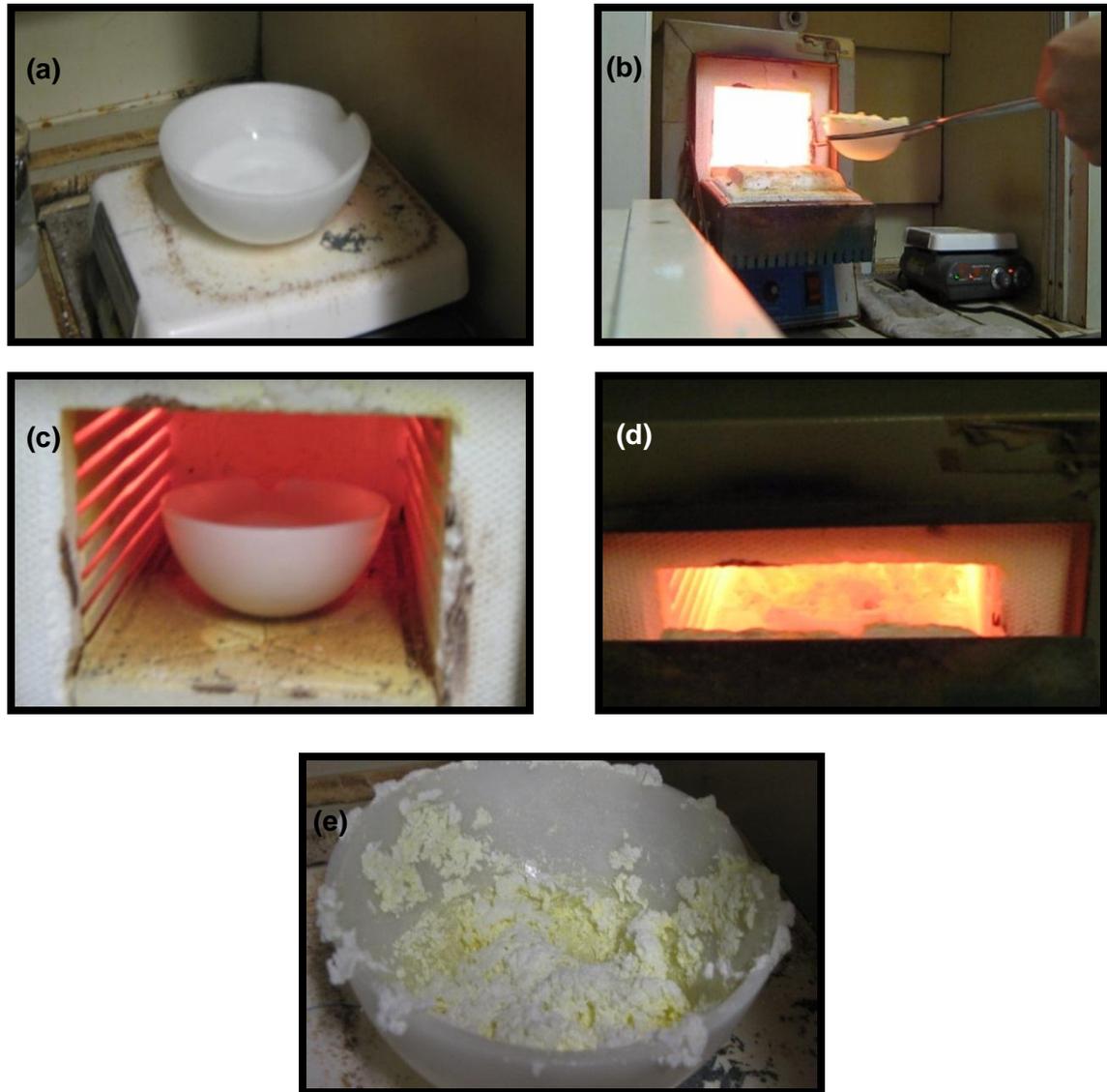


Figura 2.7. Fotografías del proceso de síntesis de polvos de KNN por el método de reacción por combustión modificado. (a) Obtención de una solución homogénea que contiene precursores y combustible, (b) Introducción del crisol en el horno precalentado, (c) calentamiento de la solución en el horno precalentado, (d) reacción por combustión y (e) polvos cerámicos de KNN.

2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

2.2.1. Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja se basa en el principio de que las moléculas pueden experimentar, en general, tres tipos de movimientos: se pueden mover a través del espacio en alguna dirección arbitraria y con una velocidad en particular; pueden rotar alrededor de un eje interno y/o pueden vibrar. Como resultado de los diferentes tipos de vibración, la molécula irradiará en el rango del infrarrojo, aunque sólo débilmente. Por tanto, la emisión vibracional asociada a las moléculas y los espectros de absorción presentados por ellas están, por lo general, en el rango 10^{-3} m hasta 7×10^{-7} m [27].

El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación, transmitida o absorbida, en función de su longitud de onda. Un espectro se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados. A menudo los espectros se utilizan para identificar los grupos funcionales presentes en una muestra (análisis cualitativo). Los espectros se pueden también utilizar para medir la cantidad de un compuesto presente en la muestra (análisis cuantitativo). Se dice que el espectro de una sustancia pura es su “huella dactilar” [27]. En la espectroscopia infrarroja se destaca la que emplea la transformada rápida de Fourier, esta es una familia de técnicas espectroscópicas en la que la muestra es irradiada simultáneamente con un haz que presenta todas las longitudes de onda relevantes por un periodo de tiempo corto; el espectro de absorción se obtiene realizando un análisis matemático al patrón de la energía que resulta.

Los polvos cerámicos obtenidos del sistema KNN-xBNT, fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier utilizando el

espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200 en un rango de medida entre 4000 y 400 cm^{-1} . Para la elaboración de la muestra a caracterizar, se tomaron unos cuantos miligramos de polvo y se mezclaron con bromuro de potasio (KBr, Fischer, 99.9%), la mezcla luego se prensó y la pastilla conformada se colocó en el porta muestras del equipo.

2.2.1.1. Análisis cualitativo. El análisis de la zona de interés (400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}), es decir, donde se presentan los enlaces metal-oxígeno (M-O) y los modos vibracionales de los octaedros de Nb [NbO_6] y Ti [TiO_6], se realizó mediante la aplicación de la técnica de deconvolución, con empleo del programa fityk 0.8.8 (Marcin Wojdyr) [28], donde se usó la función gaussiana para obtener un mejor ajuste de las bandas que componen la envolvente presentada en el espectro inicial.

2.2.2. Difracción de rayos X (DRX). Los rayos X corresponden a una radiación electromagnética cuya longitud de onda va desde 10 nm hasta 10^{-4} nm; cuanto menor es la longitud de onda, mayor es su energía y su poder de penetración. En el fenómeno de difracción, los rayos X que inciden sobre una muestra son dispersados por los electrones de los átomos que la componen. Si se satisface la condición geométrica de Bragg (ecuación 2.1), se produce un haz de difracción (interferencia constructiva):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta \quad (2.1)$$

Esta ecuación permite relacionar la distancia que existe entre un conjunto de planos cristalinos, en un cristal, y el ángulo al que estos planos reflejarán especularmente los rayos X para una longitud de onda (λ) particular, figura 2.8. El ángulo de difracción (θ) y la intensidad de la señal de difracción son parámetros característicos de una estructura cristalina dada. Sin embargo, la mayoría de los

materiales no son mono cristales, sino que están compuestos por muchísimos pequeños cristalitas, como es el caso de los polvos cerámicos y otros materiales policristalinos, lo que exige tener en cuenta otras características del sistema [29].

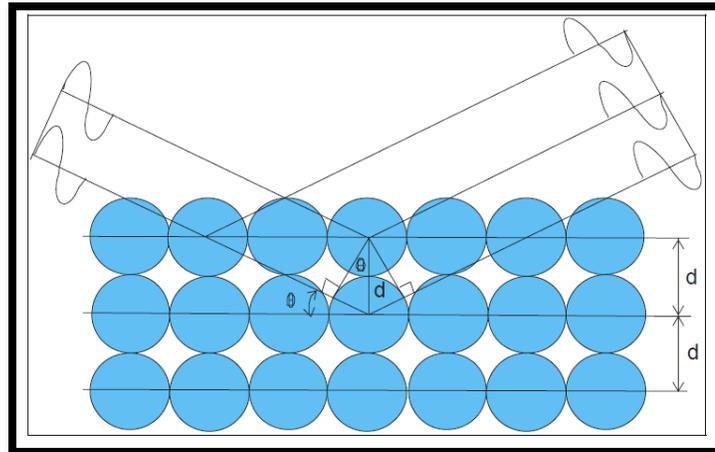


Figura 2.8. Esquema ilustrativo del fenómeno de difracción de rayos x (ley de Bragg) [30].

Cada compuesto sólido presenta una estructura interna propia caracterizada por cierta disposición de los átomos, moléculas o iones, que dan origen a una estructura amorfa o cristalina. Debido a esto, la interacción entre los rayos X y el material genera un patrón de difracción característico para cada compuesto. Esto ha dado origen a una base de datos que contiene los difractogramas patrón de una gran cantidad de materiales sólidos (cartas del International centre for diffraction data, JCPDS o Powder diffraction file - PDF o con patrones que publica la American Society for Testing and Materials (ASTM)) [31]. Estas bases permiten determinar, en una muestra desconocida, las fases cristalinas que existen en ella, mediante comparación del patrón de la muestra desconocida con los patrones de la base de datos.

Si se efectúa el barrido sobre un rango de valores del ángulo θ , se obtiene una serie de señales caracterizadas por su intensidad en función de dicho ángulo. A

partir de la ecuación de Bragg se puede determinar el valor de la distancia interplanar (d).

En este trabajo, se utilizó un difractómetro marca Siemens D5005, de la Universidad Federal de Sao Carlos (UFSCar, Brasil), utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y 1,5 KW. Para la identificación de fases sintetizadas se midieron e interpretaron patrones obtenidos con paso $(2\theta)=0,02^\circ$, intervalo angular $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ y tiempo por paso de 2,5 s.

El tamaño medio de cristalito fue calculado con la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{2(\Delta\theta)\cos\theta} \quad (2.2)$$

donde $2(\Delta\theta)$ representa el ancho del pico a la altura media del máximo de difracción [3].

2.2.2.1. Análisis cualitativo. El análisis cualitativo se hizo utilizando la base de datos Powder Diffraction File (PDF) de la International Centre for Diffraction Data (ICDD) [31]. La indexación de los patrones de difracción obtenidos, se realizó utilizando el programa DICVOL contenido en el software CRYSFIRE [32], Chekcell [33] y Diamond 3.2 [34]. La determinación del grupo espacial correspondiente a las estructuras cristalinas identificadas se realizó con el programa chekcell. Los parámetros de red (a , b , c , β) han sido obtenidos aplicando el método de Le Bail mediante el programa Fullprof [35].

El procesamiento matemático de las zonas de interés se desarrolló mediante la aplicación de la técnica de deconvolución, con empleo del programa fityk 0.8.8 (Marcin Wojdyr) [28], donde se usó la función pseudovoight para obtener un mejor ajuste de las curvas de los picos de difracción que componen los difractogramas.

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET). El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para “iluminar” un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible se pueden observar estructuras que tengan un tamaño menor que la longitud de onda de la luz visible; la longitud de onda más corta de la luz visible es de 4,000 Å (1 Å equivale a 10^{-10} m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de 0,5 Å [27].

La fuente de electrones en un microscopio es un filamento de tungsteno caliente que emite electrones por efecto termoiónico. Estos electrones son acelerados por un ánodo polarizado con una alta tensión positiva (100kV). Un sistema de lentes magnéticas condensadoras focaliza este haz sobre una zona dada de la muestra tal que los electrones que chocan contra el espécimen, una parte rebotan, o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen magnificada. Esta primera imagen es finalmente aumentada por la lente denominada “proyectora”, equivalente al ocular de un sistema óptico. Los electrones que forman la imagen final magnificada, incide siempre sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica, donde se hace visible al ojo humano [36].

Para la caracterización morfológica, tamaño de partícula y distribución de tamaño de las partículas de KNN-xBNT, obtenidas a través de los métodos de síntesis utilizados, se empleó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL-1200 EX. La toma de micrografías fue posible en la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca.

Los polvos cerámicos obtenidos fueron macerados en un mortero de ágata y disueltos en etanol. Se usó ultrasonido para lograr una mayor dispersión de los polvos en el etanol y así lograr una deposición más homogénea de esta solución en la rejilla. Finalmente se depositó la muestra sobre una rejilla de cobre

recubierta de una delgada membrana transparente (0,5 g de FORMVAR en 50 mL de cloroformo) como soporte para las mismas.

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas que mayor información suministra sobre la microestructura de un material: tamaño de partícula, distribución de poros, fases presentes, geometría y orientación de los cristales, etc.

El fundamento teórico del MEB se basa en la interacción de un haz de electrones con la materia. En este proceso, parte de los electrones se absorben o se transmiten. Asimismo, otros electrones originan diversas señales que dan información acerca de la composición en una zona localizada de la muestra. El empleo de los electrones transmitidos da lugar a la microscopia electrónica de transmisión (MET) y el empleo de los electrones secundarios o de los retrodispersados da lugar al MEB. El poder de resolución del MEB es menor que el del MET, pero llega a profundidades del orden de 500 Å, mientras que MET no supera los 10 Å [36].

Una técnica de microanálisis realizada en conjunto con un microscopio electrónico de barrido (MEB) es la denominada espectroscopia de energía dispersiva (EDS). La técnica utiliza los rayos X, que son emitidos de la muestra durante el bombardeo por el haz de electrones, para determinar la composición elemental de la muestra, pudiéndose analizar fracciones o fases tan pequeñas como 1µm. Cuando la muestra es bombardeada con el haz de electrones del MEB, electrones de los átomos que constituyen la superficie de la muestra son “retirados”, la vacancia resultante es llenada por un electrón de un nivel superior, y un rayo X es emitido como consecuencia de este proceso de relajación y el fotón emitido corresponde a la diferencia de energía entre los niveles de energía de esos dos

electrones. El detector de EDS mide el número de rayos X emitidos versus su energía y la energía de los rayos X censados es característica del elemento del cual este fue emitido. Un espectro de energía versus el conteo relativo de los rayos X detectados permite determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en la muestra. Los rayos X detectados son convertidos en señales, y procesados en forma de espectros, los cuales consisten en una serie de picos representativos del tipo y de la cantidad relativa de cada elemento en la muestra [37].

La microestructura de los polvos cerámicos obtenidos fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo Philips modelo XL30-FEG, de la Universidad Federal de Sao Carlos (UFSCar, Brasil), equipado con microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Los polvos fueron dispersos en alcohol isopropílico de pureza analítica, con ayuda del ultrasonido para lograr una mayor dispersión de los polvos en el alcohol y así lograr una deposición más homogénea de esta solución en el porta muestras. Las dispersiones fueron goteadas en la superficie de un porta-muestras metálico pulido y posteriormente recubiertas por una fina capa de oro (recubrimiento conductivo).

2.2.5. Área superficial por el método de brünauer-emmett-teller (BET). La técnica de fisisorción de gases es la más empleada en la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaños de poro y calores de adsorción [37]. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de van der Waals, del tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [37]. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, condición que dependen de la presión del gas y la

temperatura. La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se puede representar como una isoterma de adsorción [37].

El método más utilizado para la determinación del área superficial es el de Brünauer, Emmett y Teller (BET). La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas, la cual presume que el calor de adsorción liberado a partir de la segunda capa son todos iguales [37]. El área de superficie BET (A_{BET}), se calcula a través de la siguiente expresión:

$$A_{BET} = (n_m^a)(N_a)(a_m) \quad (2.3)$$

Donde n_m^a es la cantidad absorbida en la monocapa, N_a es la constante de Avogadro y a_m es el área de la sección transversal de la molécula.

La superficie y el tamaño promedio de partículas se determina a partir de la relación geométrica dada en la ecuación [37]:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} * \rho} \quad (2.4)$$

donde D_{BET} es el diámetro medio de partículas, S_{BET} (ó A_{BET}) es área superficial específica y ρ es la densidad teórica.

Para la determinación del área superficial por adsorción de N_2 , los polvos cerámicos obtenidos por el método de reacción por combustión modificado, fueron tratados a 100°C durante 24 h, luego se empleó el método convencional de adsorción de N_2 (método BET) utilizando un equipo Micromeritics - Gemini 2370, de la Universidad Federal de Sao Carlos (UFSCar, Brasil).

2.3. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Con los polvos cerámicos del sistema KNN-xBNT, sintetizados por los métodos anteriormente descritos, se conformaron cuerpos en verde (pastillas) que fueron posteriormente densificadas utilizando el proceso de sinterización.

2.3.1. Método pechini. Los polvos calcinados fueron conformados mediante prensado uniaxial (prensa uniaxial SKAY) empleando la vía seca. Para favorecer la compactación del material en verde se adicionó alcohol poli-vinílico (PVB, Aldrich 99%) como aglomerante, tomando un equivalente al 2% del peso total de la muestra a prensar.

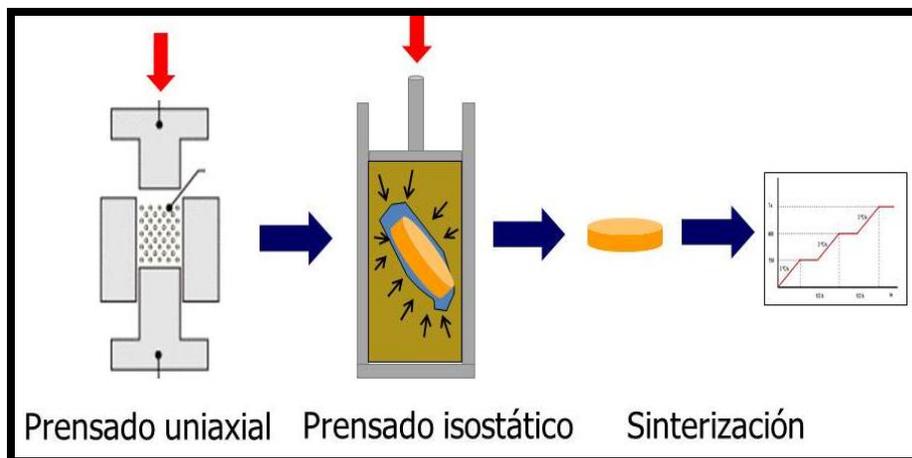


Figura 2.9. Esquema de la etapa de conformado y sinterización de los polvos de KNN-xBNT.

Para pre-compactar los polvos se utilizó un troquel de 10 mm de diámetro en forma de cilindro. La pre-compactación se llevó a cabo en una prensa uniaxial (15 MPa durante 1 minuto en la prensa CP360) y posteriormente la compactación final se realizó utilizando una prensa isostática (200 MPa durante 15 minutos), figura 2.9.

Las prensas utilizadas se encuentran en el laboratorio de síntesis y procesamiento cerámico de materiales (LaSP) de la Universidad Federal de Sao Carlos (UFSCar, Brasil).

2.3.2. Método de reacción por combustión. Los polvos cerámicos obtenidos se sometieron a un proceso de homogeneización mediante molienda. El polvo se depositó en un recipiente polimérico que contenía agua destilada con una cantidad específica de bolas de ZrO_2 de $\varnothing = 5$ mm de diámetro, el recipiente se colocó en un molino que giraba aproximadamente a 200 r.p.m durante 6 horas. Tras la molienda, la materia prima se secó en una estufa a $100^\circ C$ durante 24 horas y finalmente los polvos fueron tamizados. Estos polvos fueron prensados de la misma forma descrita anteriormente para los polvos sintetizados por el método de Pechini.

2.4. SINTERIZACIÓN

Los cuerpos en verde fueron sometidos a tratamientos térmicos entre 1050 y $1180^\circ C$, a una velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min$ y durante 3 horas, para favorecer su densificación. El programa de calentamiento contempla una temperatura de residencia a $500^\circ C$ durante 3 horas, para garantizar la remoción de residuos orgánicos del aglomerante empleado en la conformación de las muestras, figura 2.10.

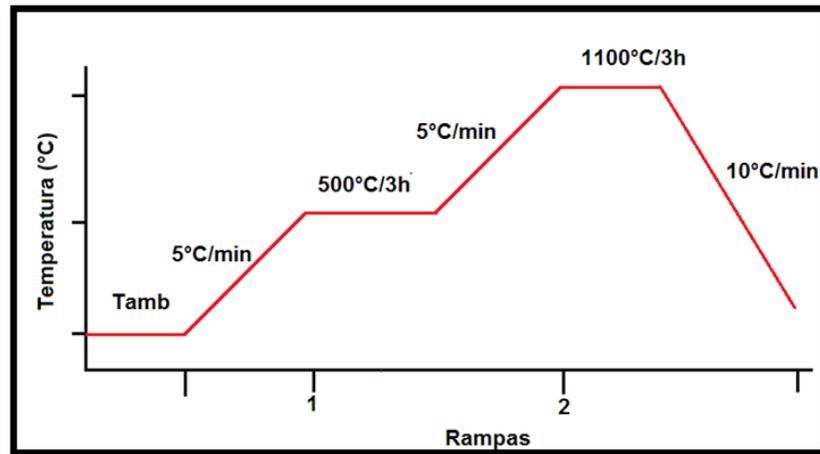


Figura 2.10. Programa de calentamiento empleado en el proceso de sinterización.

2.4.1. Medida de densidad. Al final de cada tratamiento térmico se evaluó y promedió la densidad de cada muestra, utilizando el principio de Arquímedes. Para ello se usó el equipo de medición de densidad BP210D Sartorius, determinándose inicialmente la masa del cuerpo, en aire ($m(a)$) y dentro del agua ($m(f)$), y la densidad del agua en función de la temperatura (densidad $\rho_f(T)$). La densidad del material ρ_c está dada por:

$$\rho_c = \frac{m(a) \cdot \rho_f(T)}{m(a) - m(f)} \quad (2.5)$$

2.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Las pastillas fueron pulidas con carburo de silicio, con varias granulometrías, para garantizar que sus superficies quedaran paralelas. Posteriormente a las muestras pulidas se les colocó los electrodos de plata metalizados, a 700°C, para poder determinar la dependencia de la permitividad dieléctrica relativa y las pérdidas dieléctricas con la temperatura y la frecuencia. Los datos fueron tomados tanto durante el calentamiento como el enfriamiento de las muestras, en un amplio

rango de temperaturas; a baja temperatura se utilizó un criostato y a alta temperatura fue usado un horno programable. Se utilizó para esto un analizador de impedancia Hewlett Packard, modelo 4194A acoplado a un computador controlado por una interface que permite obtener los datos mencionados. Las medidas fueron realizadas en el Departamento de Física Aplicada de la Universitat Politècnica de Catalunya (España).

3. MÉTODO PECHINI

3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

3.1.1. Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).

Los espectros FTIR de los polvos cerámicos del sistema KNN-xBNT con diferentes concentraciones ($0\% < x < 6\%$), y tratadas térmicamente a 500°C por 2 horas, se indican en la figura 3.1.

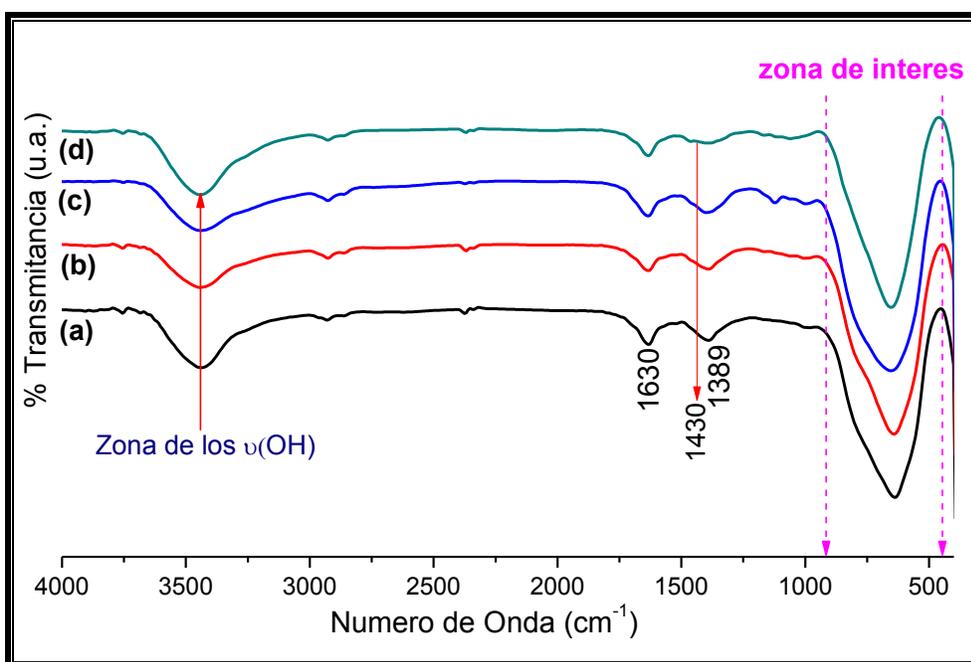


Figura 3.1. Espectro IR de los polvos cerámicos de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 %y (d) 6 % molar.

Estos espectros IR muestran bandas alrededor de ~ 3756 , ~ 3446 y $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a $\nu(\text{OH})$ y al modo de flexión del grupo H-O-H del agua [38], la banda ubicada a $\sim 1389\text{ cm}^{-1}$ da información sobre un complejo NO_3^- unidentado [39], y la banda a $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a los modos vibracionales del enlace C-O del CO_2 absorbido del aire [40].

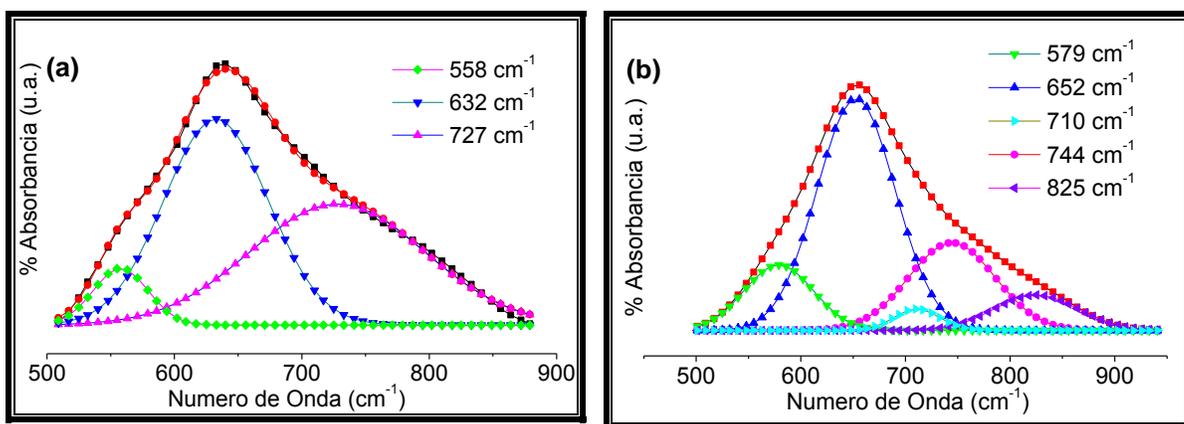


Figura 3.2. Deconvolución de la zona de interés de KNN-xBNT con x: (a) 0% y (b) 6%.

La región de interés para estudiar el efecto de la adición de los dopantes (Bi y Ti), comprende el rango entre 900 y 400 cm^{-1} . Ya que en los espectros IR de la figura 3.1 no se aprecian claramente las bandas de interés del compuesto en estudio, para la identificación de los grupos funcionales presentes, se hizo una deconvolución en la zona de interés, mediante el software fityk 0.8.6. Las figuras 3.2(a) y 3.2 (b) muestran los análisis realizados en esa región, mediante el cual se pudo hacer una plena identificación de las bandas presentes en las muestras. La figura 3.2 (a) muestra una banda alrededor de 560 cm^{-1} que pertenece a modos vibracionales del KNbO_3 y/o NaNbO_3 [38], la banda alrededor de $\sim 632 \text{ cm}^{-1}$ pertenece al octaedro NbO_6 , y la banda alrededor de la banda a $\sim 727 \text{ cm}^{-1}$ pertenece al modo vibracional del enlace Nb-O del octaedro $[\text{NbO}_6]$ [41]. La figura 3.2 (b) muestra una banda alrededor de 579 cm^{-1} que pertenece a modos vibracionales del KNbO_3 y/o NaNbO_3 [38], la banda $\sim 652 \text{ cm}^{-1}$ pertenece al modo vibracional del octaedro NbO_6 [41], la banda a $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ pertenece al modo vibracional del enlace Nb-O del octaedro NbO_6 [41], la banda a $\sim 825 \text{ cm}^{-1}$ pertenece a modos vibracionales del enlace Bi-O [42], y la banda a $\sim 744 \text{ cm}^{-1}$ pertenecen a los modos vibracionales del Ti-O del octaedro $[\text{TiO}_6]$ [43]. Los modos vibracionales de K_2O ($\sim 307,5 \text{ cm}^{-1}$) y Na_2O ($\sim 390,7 \text{ cm}^{-1}$) están por debajo de 400 cm^{-1} , por lo que para su ubicación se requiere de espectroscopia Raman y

que ellos sean grupos funcionales activos en Raman [39]. De la figura 3.2, es clara la modificación de los enlaces presentes en la estructura debido al dopaje con titanio; este cambio se evidencia en la modificación de la banda correspondiente al octaedro de Nb ($\sim 632 \text{ cm}^{-1}$, figura 3.2(a)), hasta alcanzar un número de onda de $\sim 652 \text{ cm}^{-1}$ lo que puede ser atribuido a la diferencia en los radios iónicos de los cationes anfitriones y del catión dopante (tabla 3.1) y también a la aparición de la banda característica del octaedro $[\text{TiO}_6]$ ($\sim 744 \text{ cm}^{-1}$) [43], figura 3.2 (b).

Tabla 3.1. Radios iónicos del sistema KNN-xBNT [44].

Elemento	Estado de ionización	Radio iónico (pm)
Sodio	Na^{+1}	124
Potasio	K^{+1}	155
Niobio	Nb^{+5}	64
Bismuto	Bi^{+3}	121
Titanio	Ti^{+4}	60,5
Oxígeno	O^{-2}	140

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X de la figura 3.3 corresponden a muestras sólidas de KNN-xBNT con tratamiento térmico a 500°C durante 2 horas. La figura 3.3 (a), corresponde al PDF-77-0038, $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$.

En todos los difractogramas se observa que la fase cristalina mayoritaria corresponde a la estructura perovskita KNN. El compuesto $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ no tiene una asignación en la base de datos de la JCPDS y/o PDF, es por ello que las reflexiones pertenecientes al KNN fueron comparadas con el compuesto $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$ (PDF-77-0038). Para $x=0\%$ (figura 3.3 (b)) se detecta la presencia de la fase secundaria que fue identificada con el PDF 74-2025 - $\text{Na}_{0,90}\text{K}_{0,10}\text{NbO}_3$; para valores de $x>0\%$, aparece una fase secundaria desconocida que tiene un

ligero aumento con el incremento del porcentaje molar de los dopantes (Bi y Ti). La presencia de las fases secundarias se debe a precursores sin reaccionar lo que se pudo corroborar al someter los polvos a un tratamiento a temperaturas mayores, lo que será analizado posteriormente; esto sugiere que la formación de la solución sólida no se logra a temperaturas tan bajas como 500°C. A esta temperatura (500°C) los picos de DRX son anchos debido al pequeño tamaño de cristalito lo cual fue corroborado en el análisis hecho con microscopía electrónica.

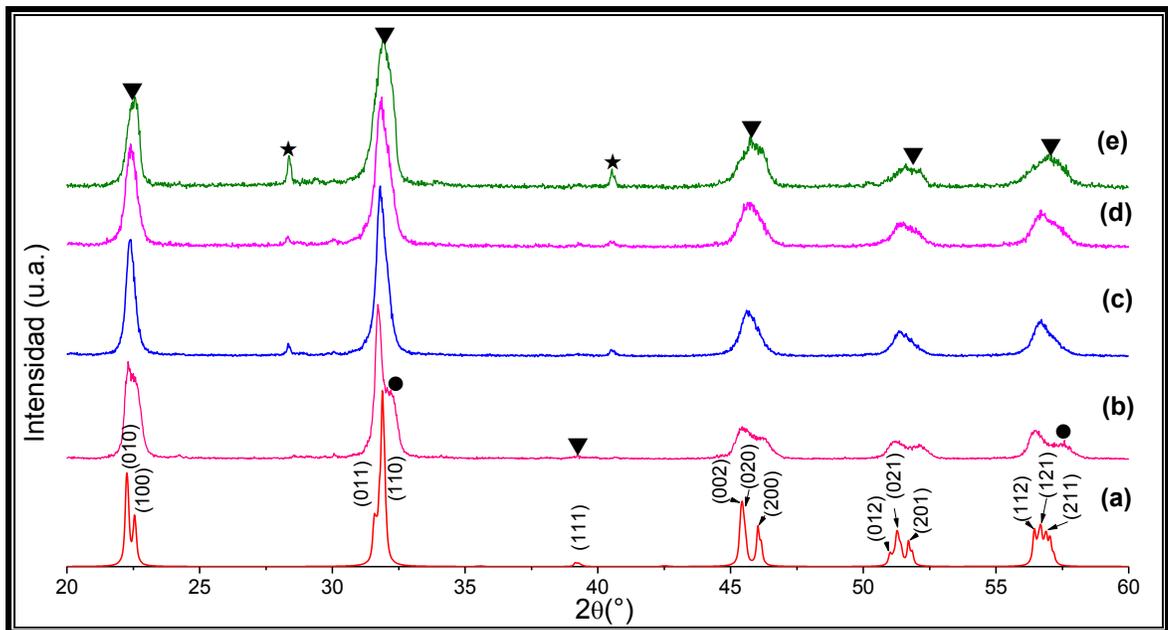


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de las muestras de KNN-xBNT calcinadas a 500°C durante 2h, donde: (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.65}\text{NbO}_3$), con x: (b) 0%, (c) 2%, (d) 4% y (e) 6% [▼ KNN-xBNT, ★ fase desconocida, ● PDF 74-2025 $\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10}\text{NbO}_3$].

Los espectros de difracción de rayos X de la figura 3.3 describen una evolución de la simetría cristalina de la estructura perovskita con el aumento del porcentaje de los dopantes (Bi y Ti), inicialmente se observa una fase ortorrómbica ($x=0\%$) y para la mayor concentración de dopante utilizada ($x=6\%$) se observa la coexistencia con la fase tetragonal [45]. Dicha evolución se manifiesta de forma clara al analizar con detalle los planos (002), (020) y (200) localizados entre 44-

47°. Un análisis detallado de esta región se presenta en la figura 3.4, la cual es el resultado de un proceso de deconvolución realizado a los difractogramas de la figura 3.3 en el rango de interés.

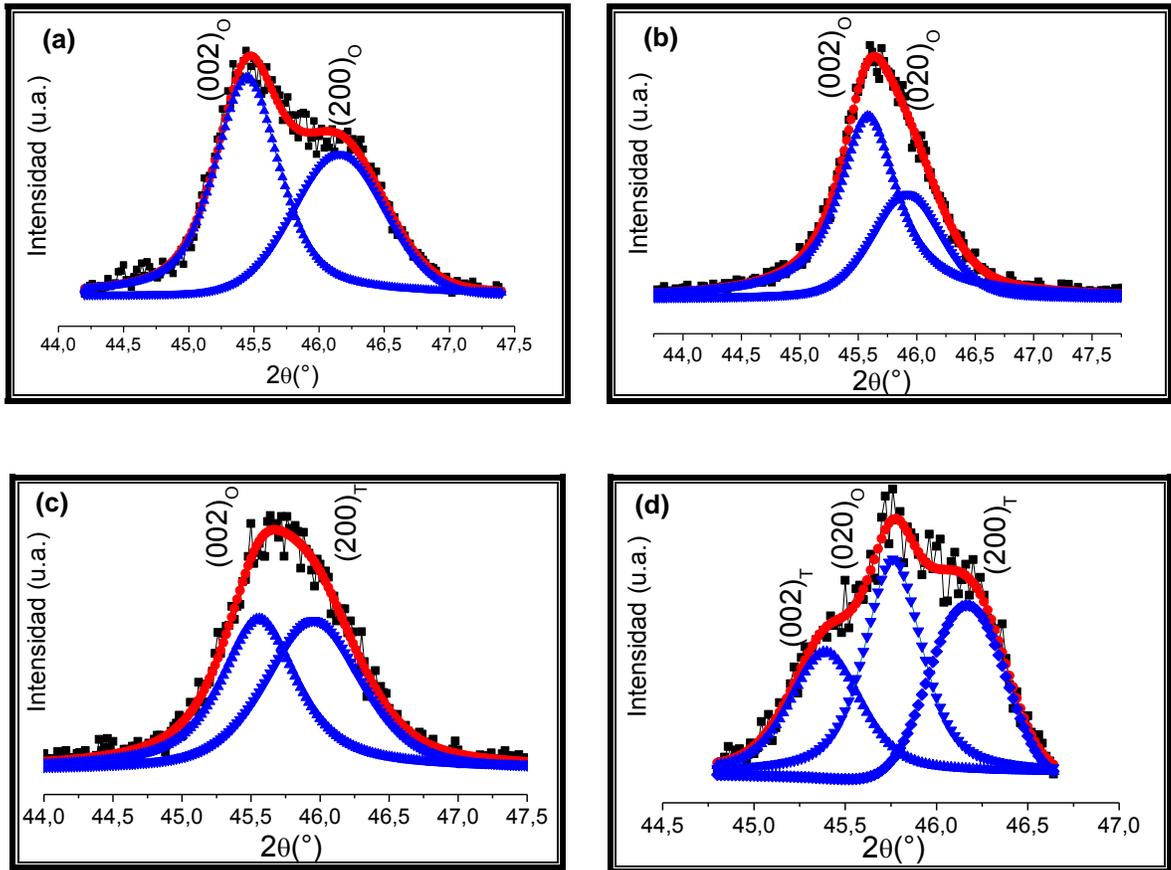


Figura 3.4. Deconvolución de los picos de difracción alrededor de $2\theta=45^\circ$ de KNN-xBNT, con x: (a) 0%,(b) 2%, (c) 4% y (d) 6%. [T: fase tetragonal, O: fase ortorrómbica].

En esta figura se observa que para $x=0\%$ la estructura perovskita tiene simetría ortorrómbica, la cual se mantiene cuando se dopa el KNN con 2% de Bi y Ti (figura 3.4 (b)); al incrementar el porcentaje de dopado a 4% (figura 3.4 (c)) aparece una fase tetragonal coexistiendo con la fase ortorrómbica, las cuales varían en porcentaje al incrementar el dopado al 6% (figura 3.4 (d)).

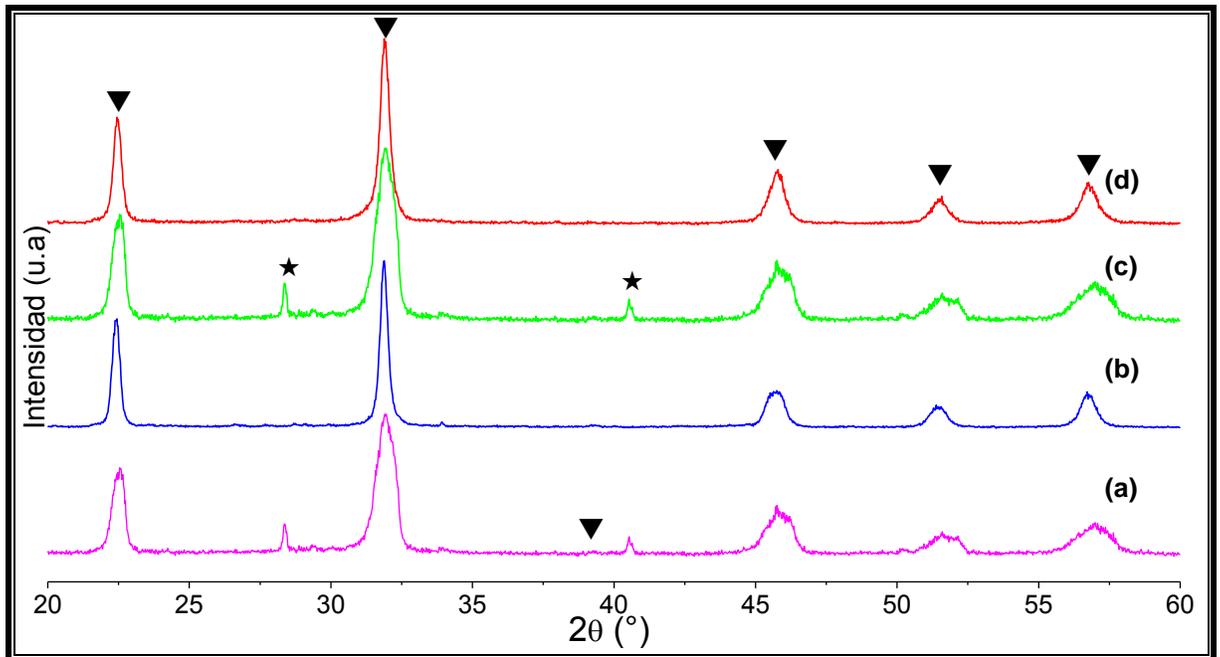


Figura 3.5. Difractogramas de rayos X de los polvos de KNN-xBNT calcinados a diferentes temperaturas, con x: (a) 2% y 500°C, (b) 2% y 700°C, (c) 6% y 500°C y (d) 6% y 700°C [▼KNN-xBNT, ★ fase desconocida].

Para observar el efecto de la temperatura sobre las fases presentes en los polvos sintetizados, se escogieron los polvos con concentración de dopante $x=2\%$ y $x=6\%$ y se sometieron a tratamiento térmico a una temperatura de 700°C durante 2 horas. En la figura 3.5 se presentan los difractogramas de rayos X de los polvos calcinados a temperaturas de 500°C (a y c) y 700°C (b y d). En esta figura se observa que la fase mayoritaria en todos los espectros es la perovskita de interés. Es claro de la figura, que el tratamiento a 700°C permitió la eliminación de las fases secundarias presentes, obteniéndose como única fase la perovskita KNN-xBNT.

En la figura 3.6 se presenta la deconvolución realizada a los espectros de la figura 3.6 en el rango de 44°-47°. Esta figura confirma el cambio de la simetría cristalina

experimentada por la muestra con el tratamiento térmico; después de éste, ambas muestras presentan la fase tetragonal.

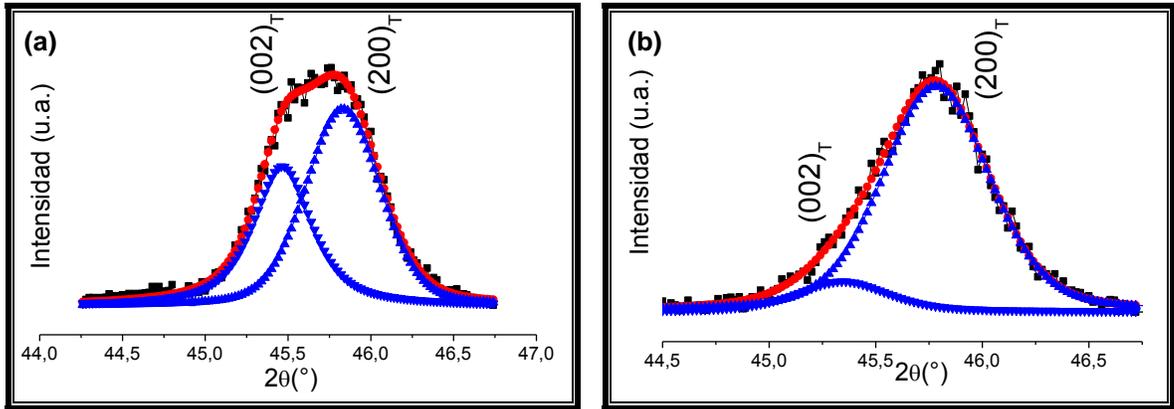


Figura 3.6. Deconvolución de los picos de difracción alrededor de $2\theta=45^\circ$ de KNN-xBNT, con x: (a) 2%y (d) 6%. [T: fase tetragonal].

3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET). En los polvos calcinados de KNN-xBNT se observan partículas con forma de paralelepípedo y tamaños comprendidos entre 30 y 50 nm (figura 3.7); de las micrografías también se puede observar que el contenido de Bi y Ti afecta el tamaño de partícula, ya que con la adición de los dopantes este tamaño disminuye modificando también la morfología a paralelepípedos de menor tamaño y bordes suaves. El tamaño nanométrico de las partículas obtenidas es producto de la efectividad del método de síntesis.

La figura 3.7 muestra la morfología de los polvos de KNN-xBNT obtenidos a diferentes concentraciones ($0\% < x < 6\%$) y tratados térmicamente a 500°C por 2 horas.

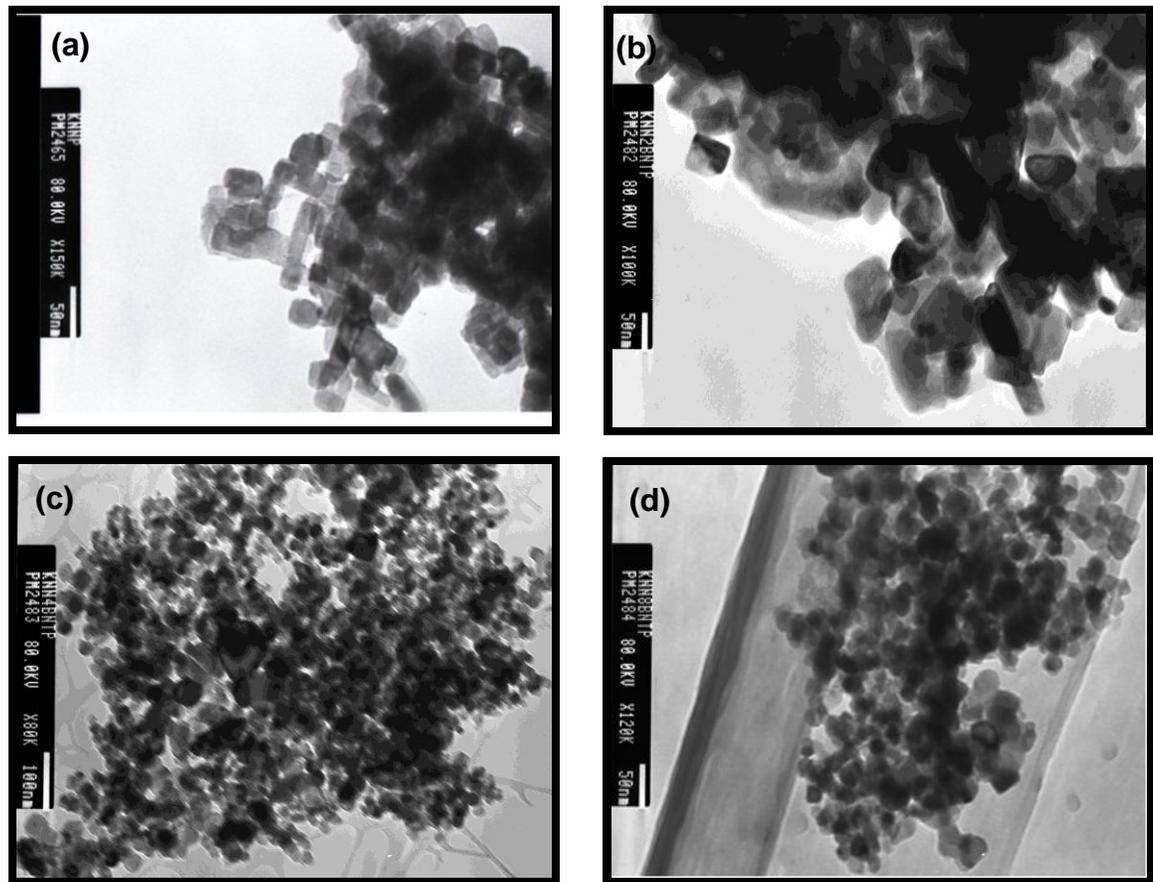


Figura 3.7. Micrografías MET de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x:(a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 % y (d) 6 %.

3.1.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 3.8 se muestran las imágenes MEB de los polvos de KNN dopados con BNT y tratados térmicamente a 500°C. En todas las figuras se observa gran cantidad de aglomerados que alcanzan tamaños de los micrómetros, conformados por partículas nanométricas cuyo tamaño varía entre 20 y 100 nm, aproximadamente.

El contenido de Bi y Ti afecta la naturaleza de los polvos; ya que para el KNN se observan aglomerados porosos, y con la adición de Bi y Ti su apariencia cambia a la de aglomerados fuertes.

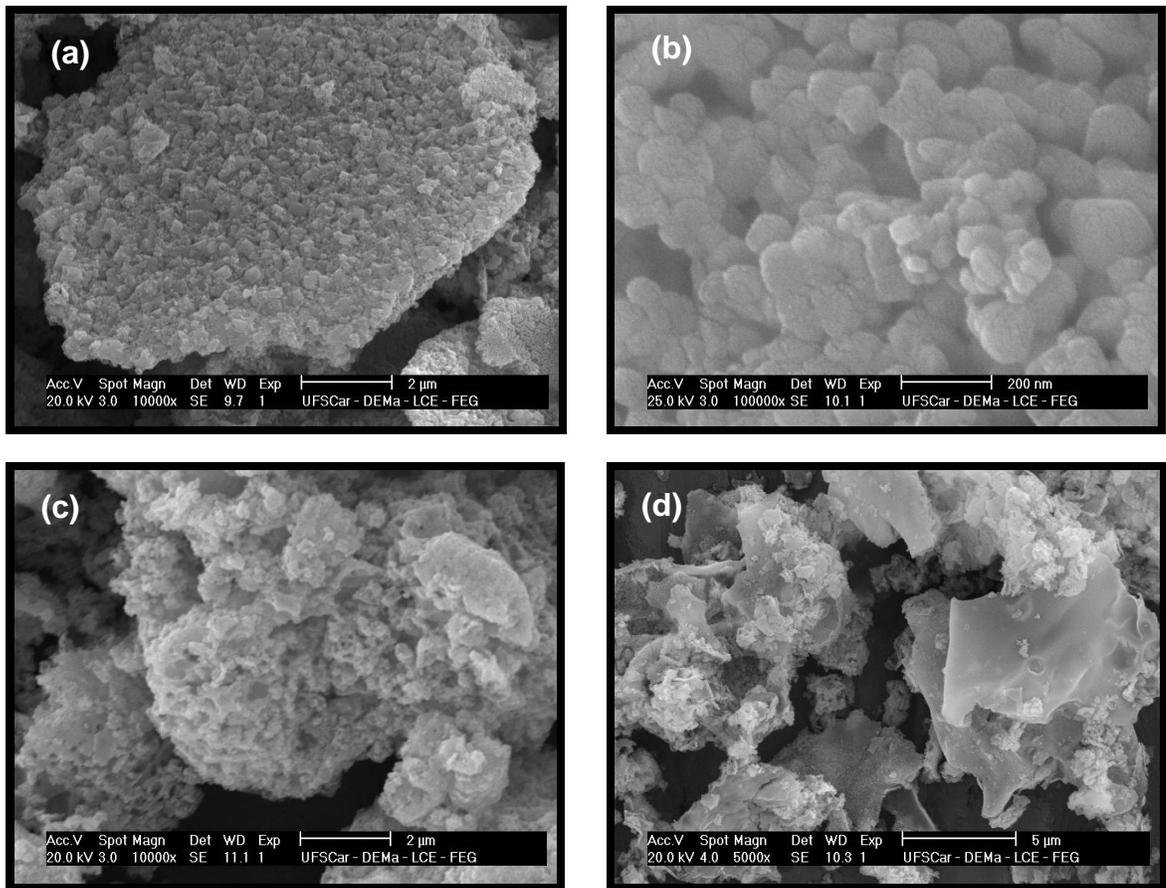


Figura 3.8. Micrografías MEB de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 % y (d) 6%.

La figura 3.9 muestra la morfología de los polvos de KNN-xBNT ($x=2\%$) tratados térmicamente a temperaturas de 500 y 700°C. En la figura 3.9(a) se observan partículas de forma irregular y tamaño de partícula medio de ~ 100 nm; en esta figura se puede observar el inicio de la formación de cuellos (marcados con un círculo) entre las partículas. La figura 3.9 (b) indica un proceso de densificación de las partículas presentes en la figura 3.9 (a) y la formación de granos en forma de paralelepípedo con aristas de ~ 200 nm.

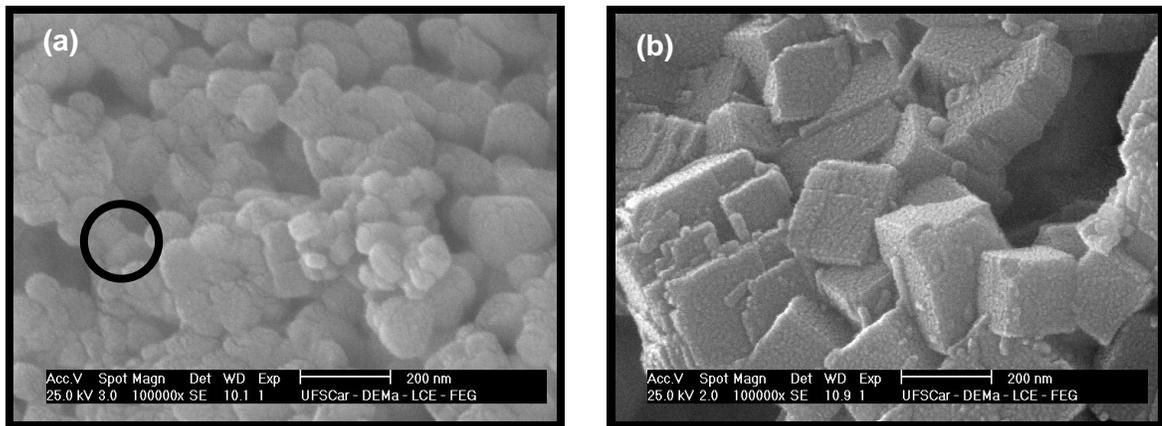


Figura 3.9. Micrografías MEB de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con $x=2\%$, (a) 500°C y (b) 700°C.

3.1.5. Sinterización. Los polvos de KNN puros fueron conformados en forma de pastilla y sinterizados a una temperatura de 1100°C, por un tiempo de tres horas; la densidad de la cerámica obtenida fue de $4,35 \text{ g/cm}^3$ (96% de la densidad teórica).

Los difractogramas de rayos X de la figura 3.10 corresponden a muestras sólidas de KNN. La figura 3.10 (a), corresponde al PDF-77-0038, $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$. En todos los difractogramas se observa que la fase cristalina mayoritaria corresponde a la estructura perovskita KNN.

La figura 3.10 (b) corresponde al difractograma de rayos X de los polvos de KNN obtenidos a 500°C, en la figura se detecta la presencia de una fase secundaria que fue identificada con el PDF 74-2025 $\text{Na}_{0,90}\text{K}_{0,10}\text{NbO}_3$. La figura 3.10 (c) corresponde al difractograma de rayos X de la muestra de KNN sinterizada a 1100°C durante 3 horas, en la cual no se observa la presencia de fases secundarias y muestra un aumento en la intensidad del plano (110) ubicado en $2\theta \sim 31^\circ$. Los parámetros de celda obtenidos de las muestras de KNN se

muestran en la tabla 3.2, en la que se evidencia un cambio en la simetría del KNN pasando de tener simetría ortorrómbica a monoclinica.

Tabla 3.2. Parámetros de la celda unidad de KNN.

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volumen (Å ³)
Monoclínica	3,933	3,975	3,989	90,320	62,362
Ortorrómbica	3.931	3.974	3.993	90,000	62.395

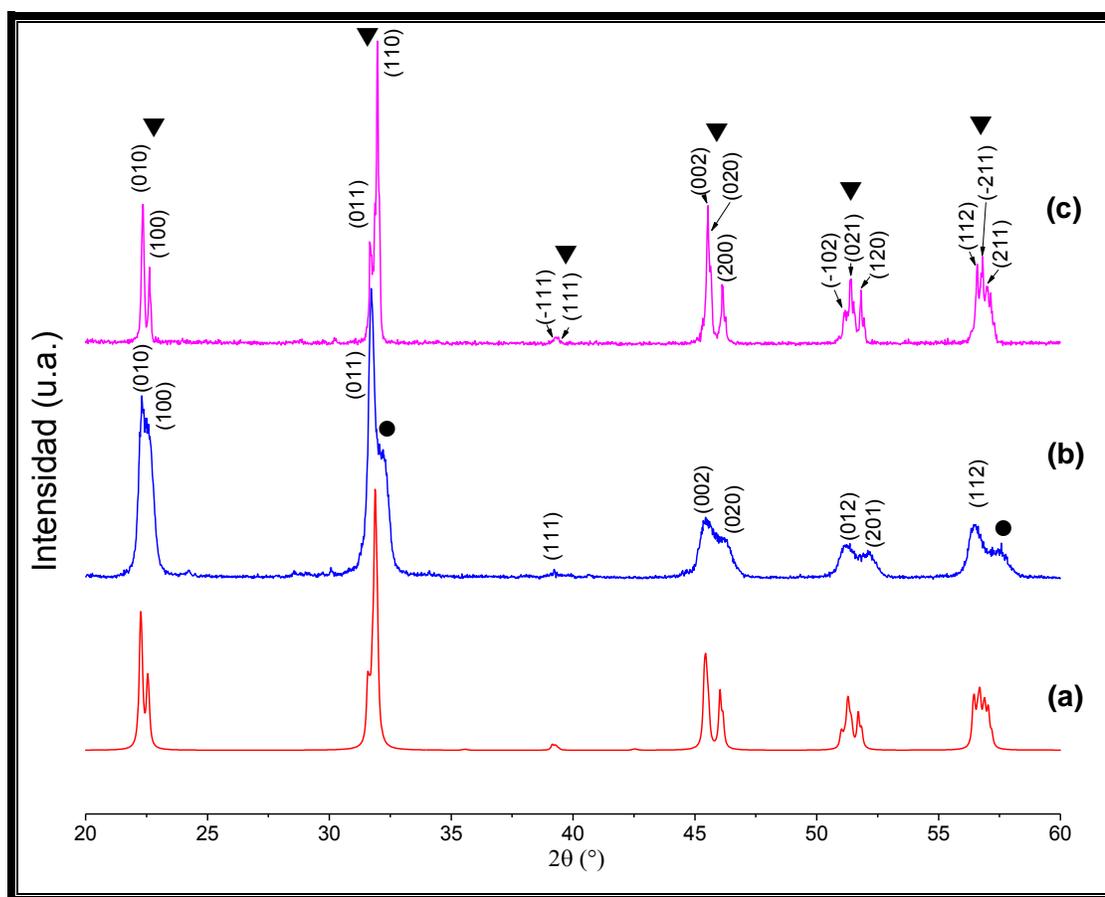


Figura 3.10. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas de KNN obtenidas por el método Pechini (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$), (b) muestra con tratamiento térmico a 500°C durante 2 horas y (c) muestra sinterizada a 1100°C durante 3 horas. [(a) y (c) se indexan con los mismos planos, [▼ KNN-xBNT, ● PDF 74-2025 $\text{Na}_{0,90}\text{K}_{0,10}\text{NbO}_3$]

4. MÉTODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

4.1.1. Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).

En la figura 4.1 se muestran los espectros IR de los sólidos obtenidos en condiciones ácidas y tratados térmicamente a 500°C, durante 2 horas.

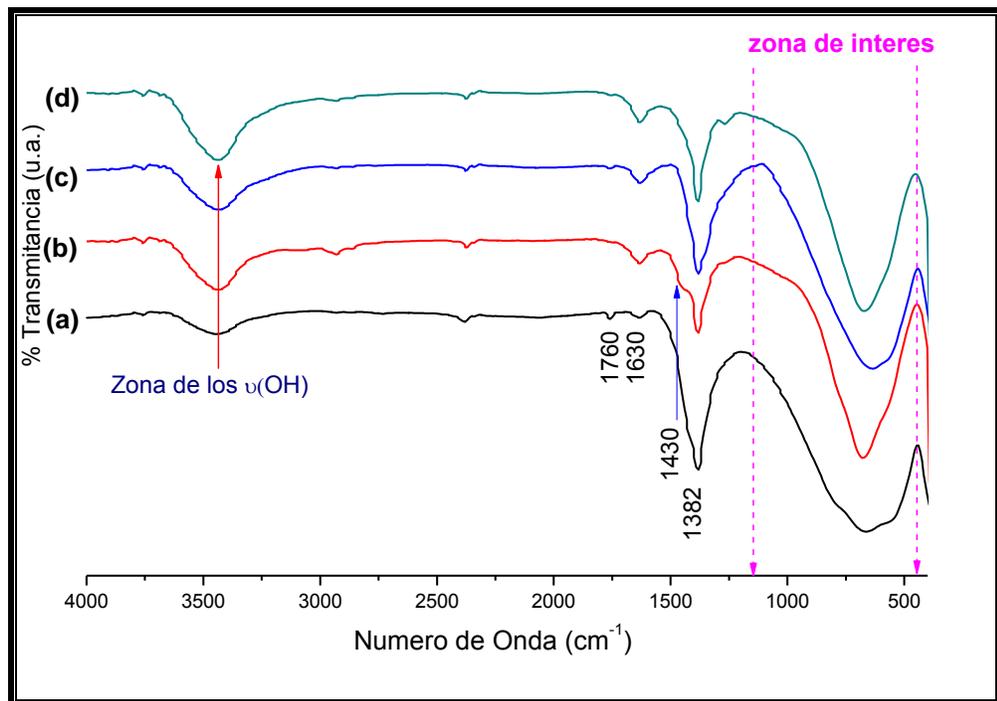


Figura 4.1. Espectro FT-IR de los polvos cerámicos de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 %y (d) 6 %.

Estos espectros IR muestran bandas alrededor de ~3756, ~3446 y ~1630 cm⁻¹ que corresponden a ν(OH) y al modo de flexión del grupo H-O-H del agua [38], la banda a 1769 cm⁻¹ correspondiente al NO⁻³ libre [39], la banda ubicada a ~1382 cm⁻¹ da información sobre un complejo NO₃⁻ unidentado [39], y la banda a ~1430

cm^{-1} pertenecen a los modos vibracionales del enlace C-O del CO_2 absorbido del aire [40].

La región de interés para estudiar el efecto de la adición de los dopantes (Bi y Ti) es el rango entre 900 y 400 cm^{-1} . Ya que en los espectros IR de la figura 4.1 no se aprecian claramente las bandas de interés del compuesto en estudio, para la identificación de los grupos funcionales presentes, se hizo una deconvolución en la zona de interés.

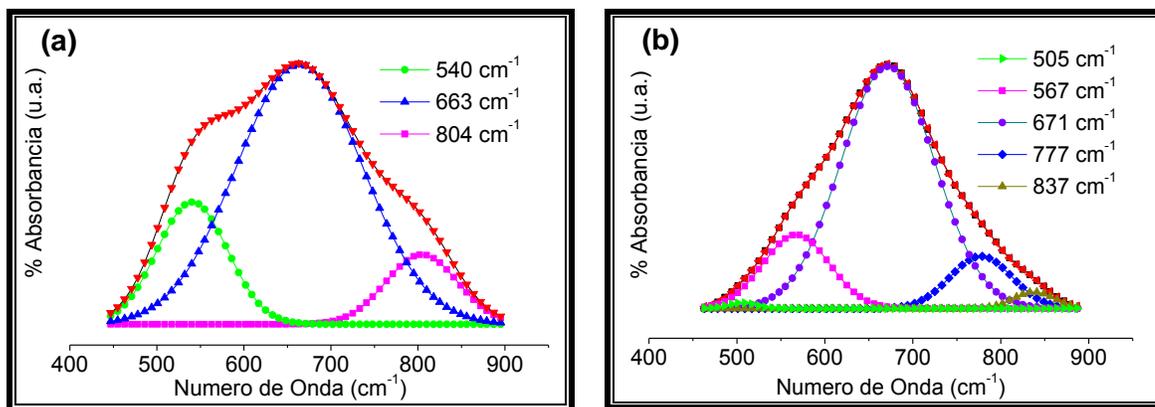


Figura 4.2. Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de las muestras de KNN-xBNT con x: (a) 0 % y (b) 6 %.

La figura 4.2 muestra los resultados de dicha deconvolución, proceso que permitió una plena identificación de las bandas presentes en las muestras. La banda ubicada a $\sim 501 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a modos vibracionales del enlace Bi-O [42], las bandas ubicadas a ~ 540 , ~ 680 , ~ 776 y $\sim 804 \text{ cm}^{-1}$ se pueden asociar a modos vibracionales del enlace Nb-O en el octaedro de Nb [NbO_6] [42, 3]; a $\sim 567 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra una banda que se puede asociar a los modos vibracionales del NaNbO_3 o KNbO_3 [39] y la ubicada a $\sim 838 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a modos vibracionales de los enlaces Ti-O, Nb-O y/o Bi-O [39, 43, 42]. La inclusión del Bi^{+3} y Ti^{+4} en las posiciones A y B de la estructura perovskita, afecta notablemente los enlaces

presentes en ella, lo que ocasiona la modificación de la banda correspondiente al enlace Nb-O en el octaedro de Nb $[\text{NbO}_6]$, enlace que se ve afectado por la sustitución de Nb^{+5} por Ti^{+4} .

4.1.2. Difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X de la figura 4.3 corresponden a muestras sólidas en polvo, tratadas térmicamente a 500°C durante 2 horas.

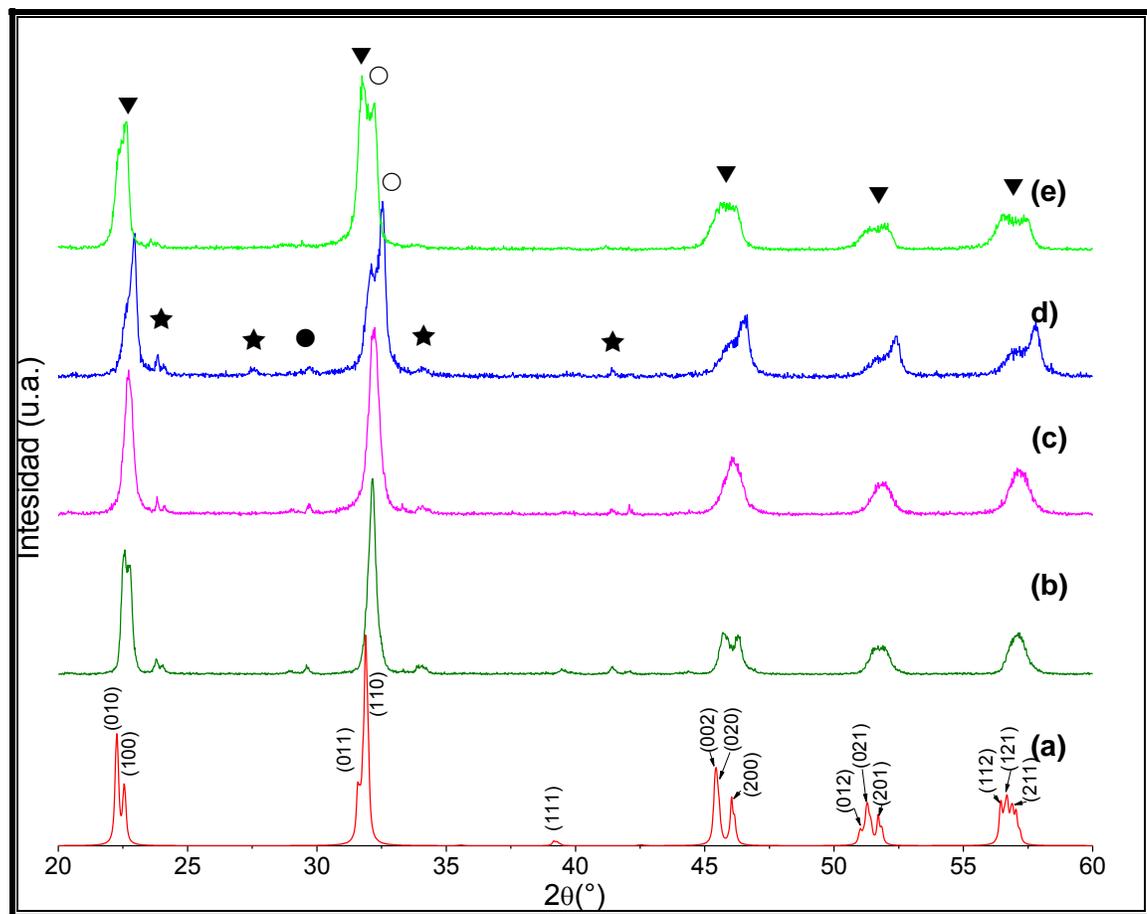


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de las muestras de KNN-xBNT calcinadas a 500°C durante 2h, donde: (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.65}\text{NbO}_3$), (b) $x=0\%$, (c) $x=2\%$, (d) $x=4\%$ y (e) $x=6\%$ [▼KNN-xBNT, ★ PDF 021-1295 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, ● PDF 044-0060 $\text{NaNb}_4\text{O}_{11}$, ○ PDF 32-0822 KNbO_3].

Todos los difractogramas indican que la principal fase cristalina presente en la muestra es la perovskita KNN (igual que en el método pechini las reflexiones se comparan con el PDF-77-0038, $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$), reiterando los datos obtenidos por espectroscopia IR. Aunque la fase perovskita es mayoritaria también se evidencia la presencia de tres fases secundarias identificadas como: $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (PDF 021-1295), $\text{NaNb}_4\text{O}_{11}$ (PDF 044-0060) y KNbO_3 (PDF 32-0822).

4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET). La figura 4.4 muestra las micrografías obtenidas con MET de los polvos cerámicos de KNN-xBNT con diferentes concentraciones de Bi y Ti ($0\% < x < 6\%$), y tratados térmicamente a 500°C , por 2 horas.

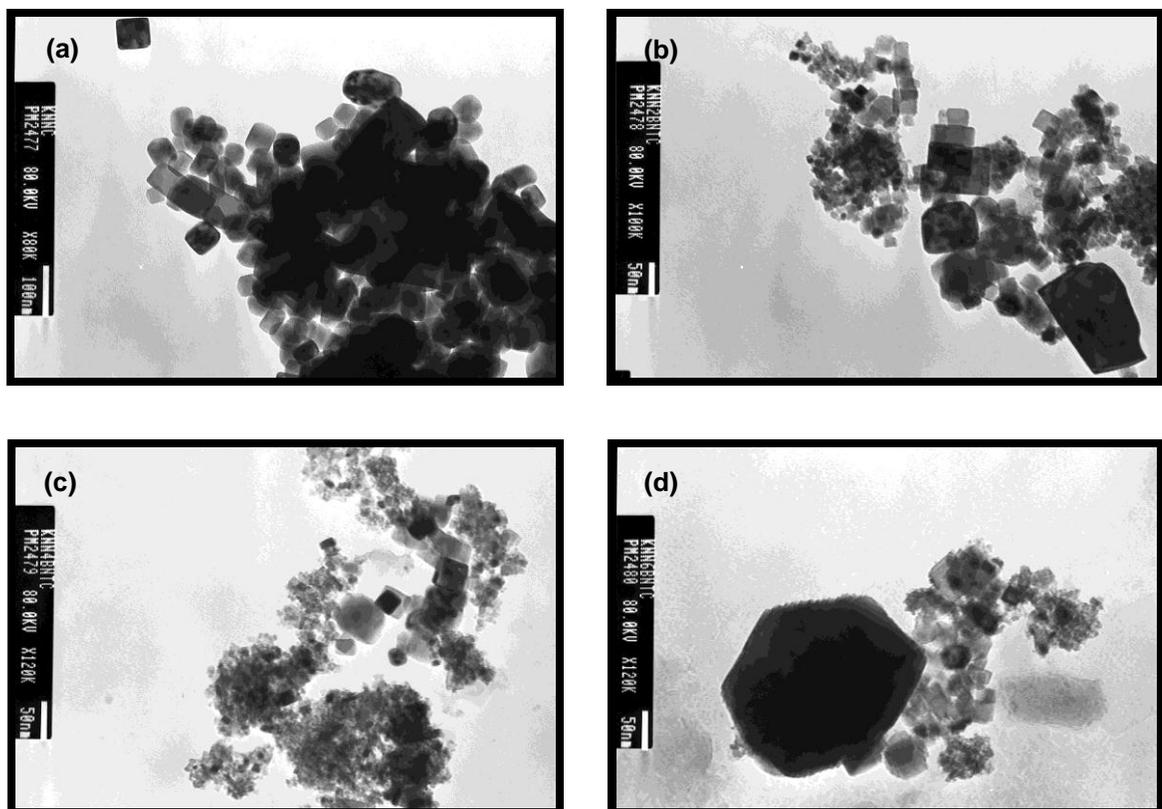


Figura 4.4. Micrografías MET de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 % y (d) 6 %.

Todas las muestras presentan partículas de tamaño nanométrico (<100 nm), observándose, principalmente, que el contenido de Bi y Ti afecta tanto el tamaño como la morfología. La tendencia de comportamiento es que al aumentar el porcentaje de Bi y Ti el tamaño decrece, salvo el gran aglomerado que se observa en la muestra con $x=6\%$ (figura 4.4 (d)), característica similar a la que presentan los polvos obtenidos por el método Pechini (figura 3.7).

4.1.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 4.5 se muestran las imágenes MEB que se realizaron a los polvos de KNN-xBNT obtenidos a diferentes concentraciones ($0\% < x < 6\%$), en ellas se puede corroborar lo observado en las micrografías obtenidas con MET (figura 4.4).

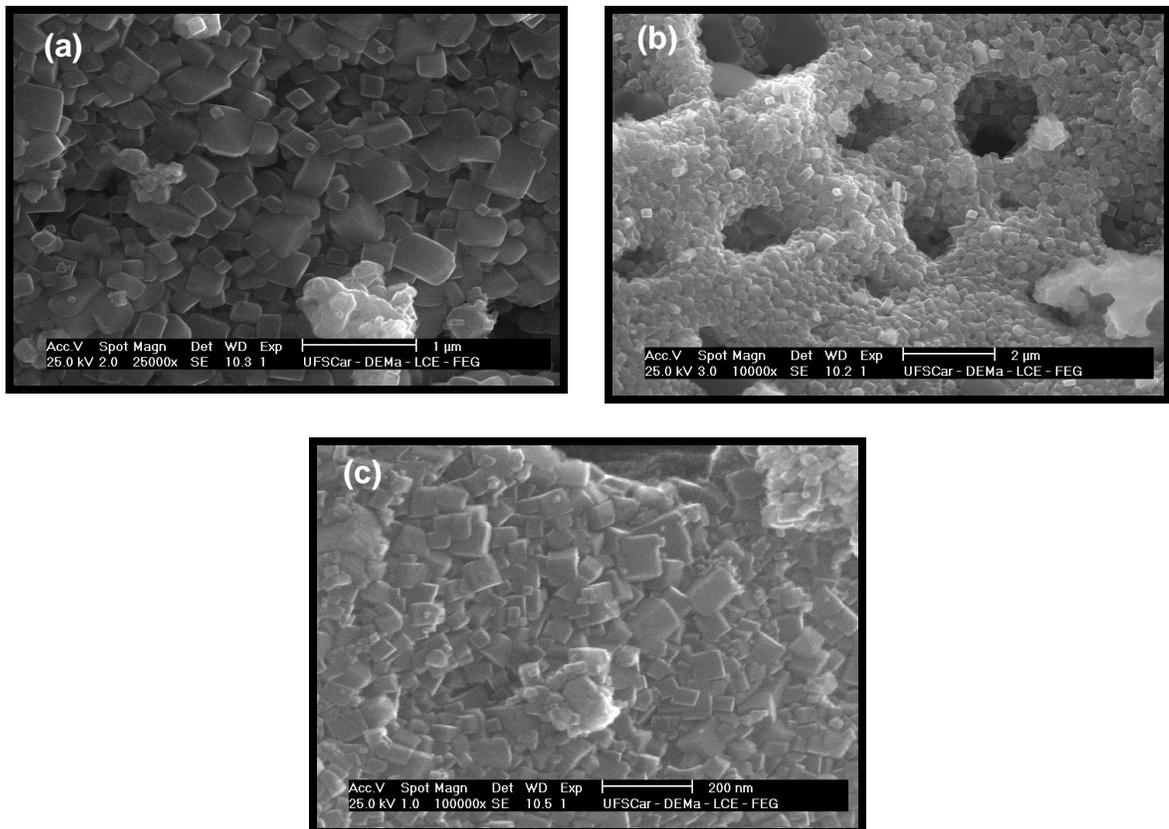


Figura 4.5. Micrografías MEB de las muestras obtenidas de KNN-xBNT con x : (a) 0 %, (b) 2 % y (c) 4 %.

Comparadas con las micrográficas de la figura 3.8, correspondientes a los polvos sintetizados por el método Pechini, se puede observar que la morfología que presentan las partículas es diferente. En los polvos obtenidos por el método de combustión se observa menor presencia de aglomerados y tienen una morfología más definida (paralelepípedos) que los obtenidos por el método Pechini; en ambos casos el tamaño de partícula es nanométrico.

5. MÉTODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN MODIFICADO

5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MICROESTRUCTURAL Y ELECTRICA

5.1.1. Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).

La figura 5.1 muestra los espectros IR de las muestras en polvo de KNN. Ellos presentan bandas alrededor de ~ 3756 , ~ 3440 y ~ 1630 cm^{-1} que corresponden a $\nu(\text{OH})$ y al modo de flexión del grupo H-O-H del agua [38]. La banda ubicada a ~ 1380 cm^{-1} da información sobre un complejo NO_3^- unidentado [39], y la banda a ~ 1430 cm^{-1} da información del modo de vibración del enlace C-O absorbido del CO_2 del aire [40].

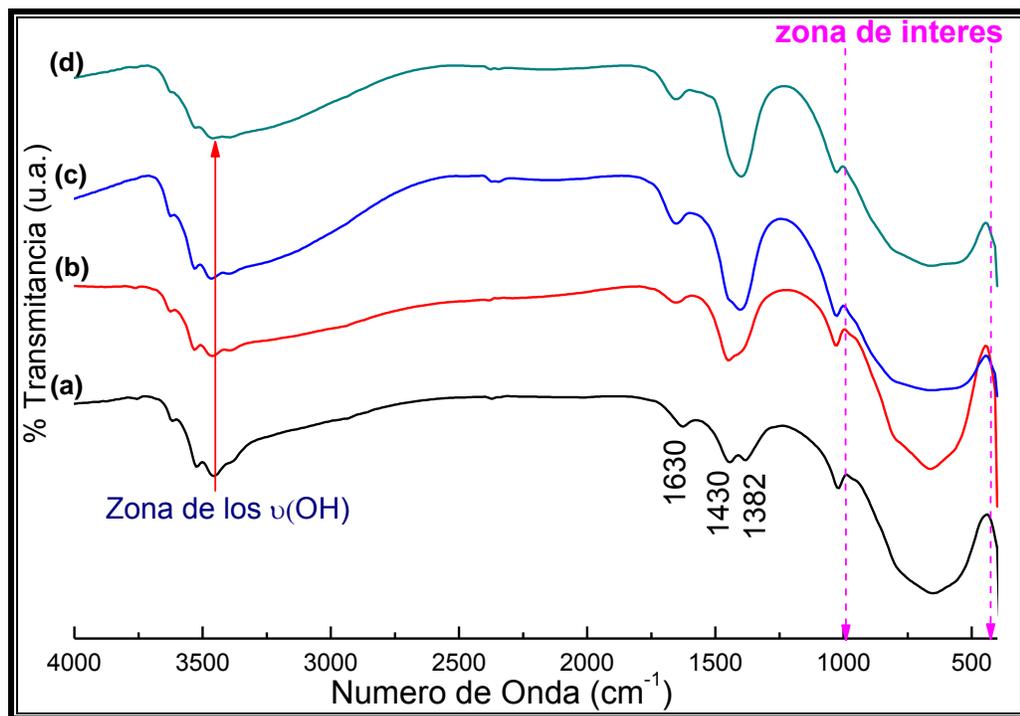


Figura 5.1. Espectro FT-IR de los polvos cerámicos de KNN: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

La región de interés, $900\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, donde se ubican las bandas asociadas a los modos vibracionales de los enlaces M-O y M-OH presentes en la estructura cristalina, no se aprecia con detalle en los espectros de la figura 5.1 por lo que fue necesario realizarle un proceso de deconvolución a cada uno de los espectros en esta región; el resultado de este proceso se presenta en la figura 5.2.

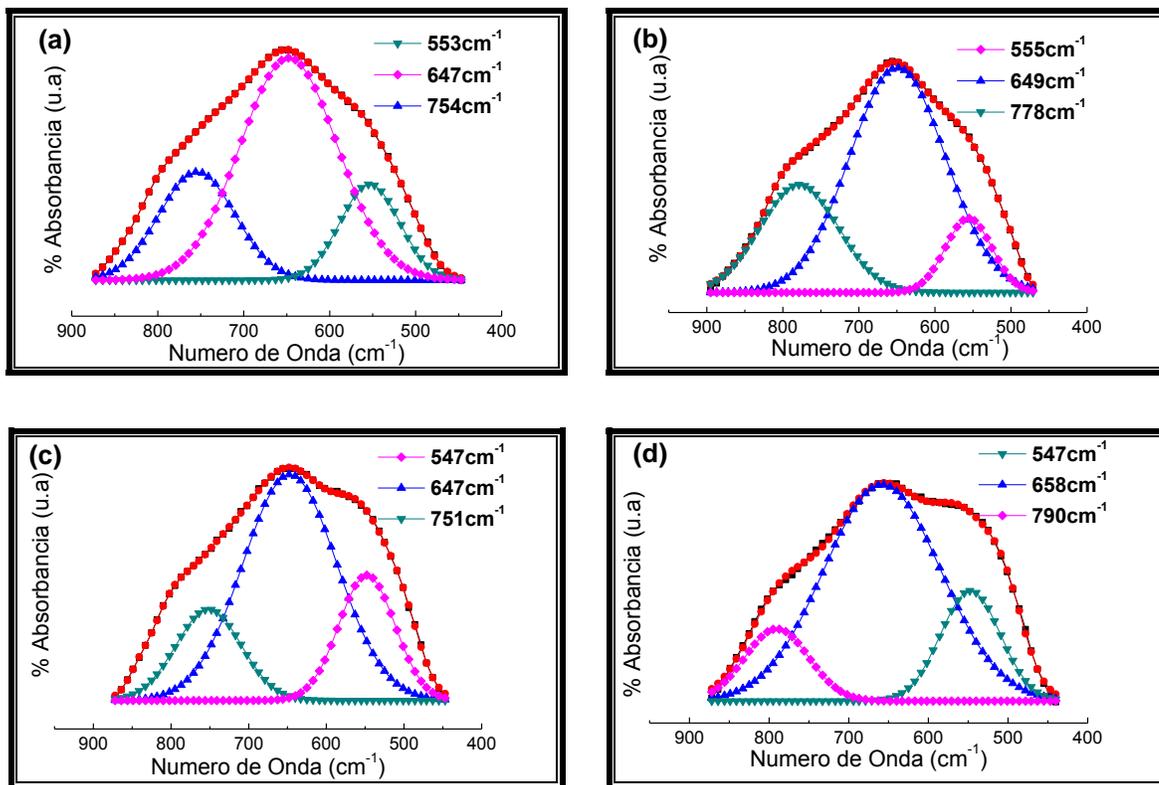


Figura 5.2. Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de las muestras de KNN: (a) 500°C , (b) 600°C , (c) 700°C y (d) 800°C .

En la figura 5.2 se observa que la banda que comprende el rango entre $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ está conformada por una banda alrededor de $\sim 550\text{ cm}^{-1}$, que se puede asociar a modos vibracionales del NaNbO_3 y/o KNbO_3 [39], las bandas alrededor de ~ 750 y $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ estarían asociadas a los modos vibracionales del enlace Nb-O, del octaedro $[\text{NbO}_6]$ [46], y la ubicada a $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ correspondería a la vibración del octaedro $[\text{NbO}_6]$, resultados que evidencian la existencia de una fase

perovskita en la muestra [38, 41]. Los modos vibracionales de K_2O y Na_2O están por debajo de 400, $\sim 307,5$ y $\sim 390,7$ cm^{-1} por lo que es necesaria la caracterización por espectroscopia Raman para identificar estos grupos funcionales [39].

5.1.2. Difracción de rayos X (DRX). La figura 5.3 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de KNN-xBNT obtenidas por el método de reacción por combustión modificado. De manera general, los patrones de difracción obtenidos se pueden comparar con el patrón correspondiente a la fase $K_{0,65}Na_{0,35}NbO_3$ identificada en la base de datos con el PDF 077-0038 y cuyo difractograma se muestra en la figura 5.3.

Los datos correspondientes a los parámetros de red, volumen de celda unitaria y tamaño de cristalito, correspondientes a las muestras analizadas, se indican en la tabla 5.1. En la tabla 5.2 se presenta la posición de los iones que conforman la estructura cristalina del KNN, obtenido a $600^\circ C$, cuya estructura es mostrada en la figura 5.4; el grupo espacial que mejor se ajusta al perfil de los difractogramas es el P1m1.

En la presente investigación se corroboraron los resultados obtenidos por J. Tellier y colaboradores [47], quienes reportan una desviación significativa del ángulo β respecto del valor característico del sistema ortorrómbico; diferente a lo reportado por Hongliang Du y colaboradores [45]. Con base en los parámetros de red calculados (tabla 5.1), se observa que el incremento de la temperatura ocasiona una distorsión del ángulo β . Los parámetros a y b decrecen, mientras que el parámetro c permanece prácticamente constante. Este comportamiento en los parámetros de red produce una mayor distorsión de la estructura cristalina perovskita, la evolución de la estructura se produce por la difusión de los cationes dentro de la red cristalina. El aumento de la temperatura genera un aumento de la cristalinidad como se observa en los patrones de difracción de la figura 5.3.

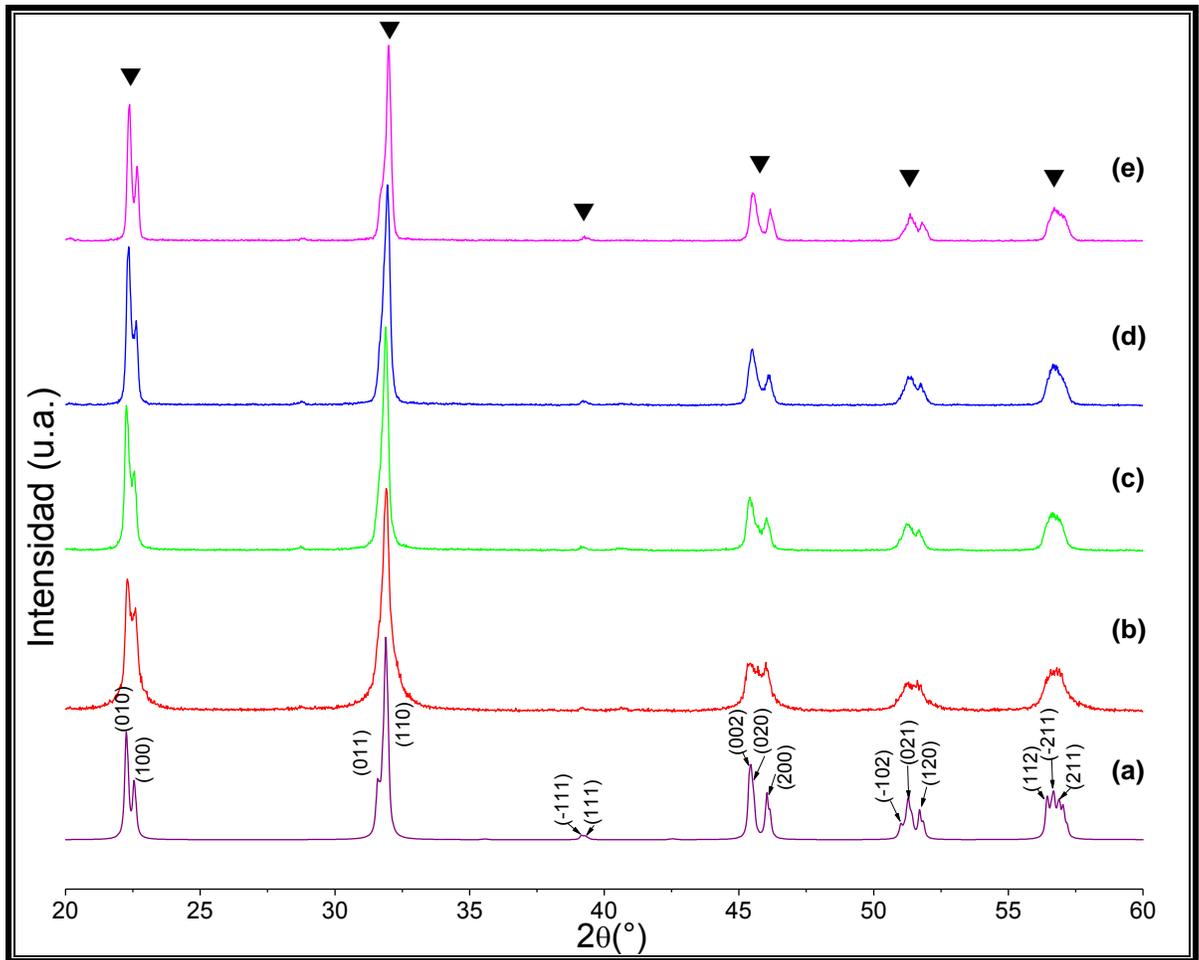


Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de los polvos cerámicos de KNN obtenidos a diferentes temperaturas, donde: (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,65}\text{NbO}_3$), (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C y (e) 800°C [▼KNN].

Tabla 5.1. Parámetros de la celda unidad de KNN, sintetizados a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	D (nm)
500	3,946	3,984	3,991	90,21	62,74	26,99
600	3,943	3,981	3,991	90,21	62,65	31,99
700	3,939	3,981	3,991	90,28	62,58	33,22
800	3,934	3,979	3,992	90,30	62,49	41,14

Tabla 5.2. Posiciones atómicas de los iones en la estructura cristalina de KNN, obtenido a 600°C.

Átomo	X	Y	Z
Nb ⁺⁵	0,50	0,50	0,49
Na ⁺¹	0,00	0,00	0,00
K ⁺¹	0,00	0,00	0,00
O ₁ ⁻²	0,50	0,50	0,04
O ₂ ⁻²	0,50	0,00	0,54
O ₃ ⁻²	0,00	0,50	0,54

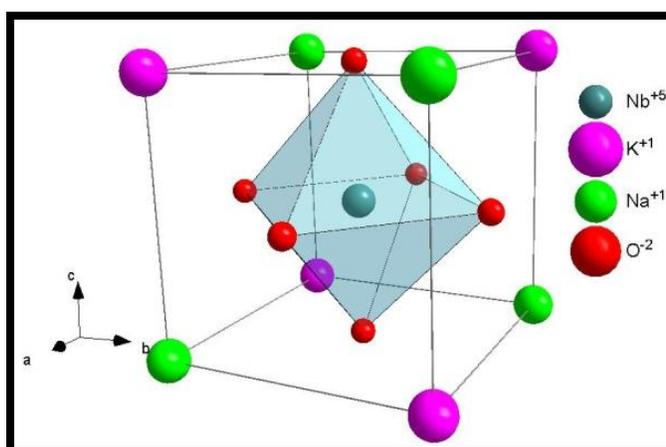


Figura 5.4. Estructura cristalina de KNN obtenida a 600 °C.

5.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El polvo cerámico obtenido está conformado de partículas en forma de paralelepípedo, lo cual se evidencia en el polvo obtenido a mayor temperatura, debido a la mayor cristalización de la muestra (figura 5.5). Este análisis también permite ver que el tamaño medio de partícula está en el orden de: (a) y (b) 100 nm, (c) 200 nm y (d) 500 nm.

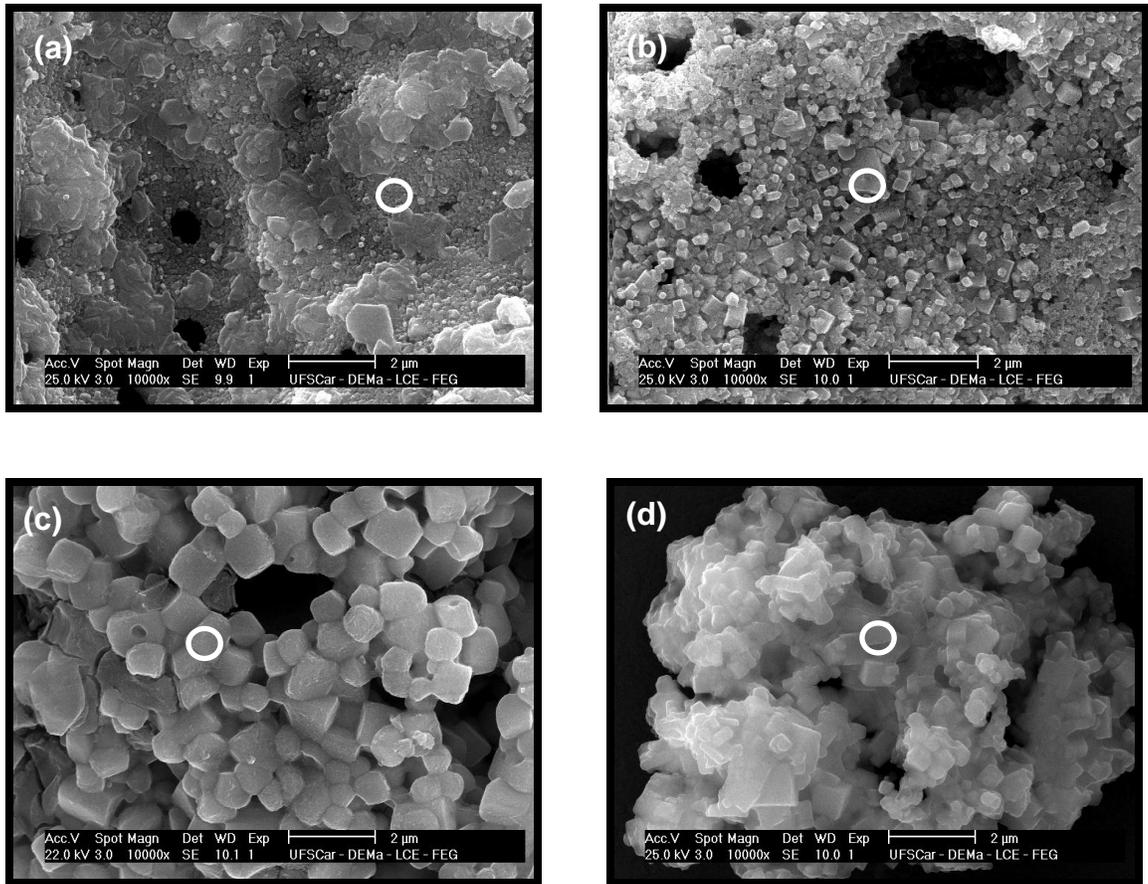


Figura 5.5. Micrografías MEB Y EDS de las muestras obtenidas de KNN: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

El análisis EDS, figura 5.6, fue usado para obtener la composición de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas, tal como se muestra en la tabla 5.3. Se puede observar que la relación $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ de los polvos de KNN aumenta desde 0,409 a 0,523, con el incremento de la temperatura de 500 a 800°C [48,49]. Este cambio demuestra que la temperatura de síntesis tiene efecto sobre la estequiometría de los polvos de KNN, siendo 0,5 el valor teórico.

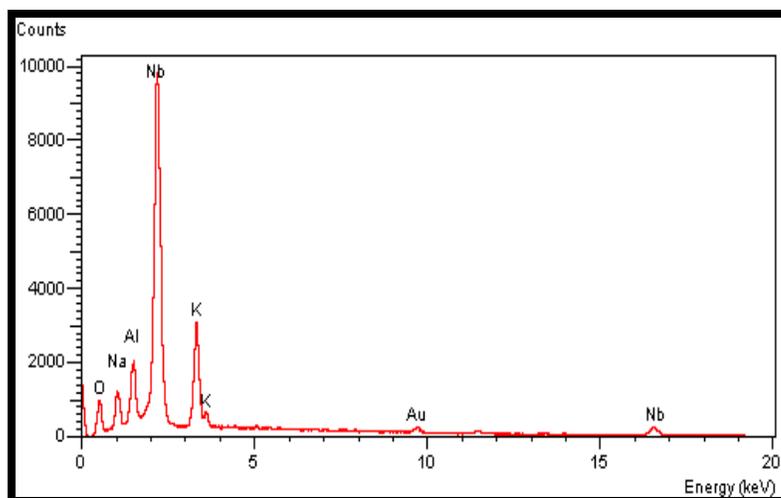


Figura 5.6. EDS de la región marcada con un círculo en la micrografía de la figura 5.5 (a).

Tabla 5.3. Composición de las regiones mostradas en la figura 5.5 derivada del análisis EDS.

Temperatura (°C)	Na	K	Nb	Na/(Na+K)
500	21,88	30,11	48,01	0,41
600	22,30	25,36	52,34	0,46
700	25,88	27,27	46,84	0,48
800	25,05	22,37	52,58	0,52
KNN Composición teórica	25,00	25,00	50,00	0,50

La relación $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ es menor que 0,5 entre 500 y 700°C, y es mayor para 800°C, esto muestra que la concentración de K^{+1} es menor que la del Na^{+1} , a pesar que el contenido molar de Na^{+1} y K^{+1} utilizado en la estequiometría del proceso de síntesis, son los mismos. Esto puede ser explicado por la diferencias de difusionalidad de los cationes alcalinos (Na^{+1} y K^{+1}) que les permite moverse a través de la red, favoreciéndose su ubicación en zonas diferentes. Además se puede generar eliminación selectiva en el proceso de síntesis debido a la

diferencia en las temperaturas de evaporación del Na⁺¹ y el K⁺¹ (892°C y 760°C respectivamente).

5.1.4. Área superficial por el método de Brünauer-Emmett-Teller (BET). Los valores del área superficial obtenidos utilizando adsorción de nitrógeno, por el método BET, se muestran en la tabla 5.4. Se observa una disminución de éste parámetro a medida que la temperatura aumenta, lo que se debe al aumento de partícula, como se observa en las figuras 5.5 (c) y (d).

Tabla 5.4. Área superficial de los polvos de KNN sintetizados a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de partícula (Å)
500	1,423	~941,26
600	1,973	~674,36
700	0,469	~2837, 83
800	0,236	~5634,80

5.1.5. Curva de constante dieléctrica en función de la temperatura (ϵ' vs T).

La constante dieléctrica (ϵ') y las pérdidas dieléctricas (ϵ'') en función de la temperatura, para frecuencias entre 10KHz-1MHz de la muestra obtenida a 500°C y sinterizada a 1100°C durante 3 horas, se muestran en las figuras 5.7 y 5.8. Las curvas presentan dos transiciones: (i) la primera, cercana a 167°C asociada a la transición de fase monoclinica a tetragonal (T_{M-T}) que ocurre en el sólido, y (ii) la segunda a 390°C, con un máximo de la constante dieléctrica que corresponde a la transición de fase ferroeléctrica–paraeléctrica en el material, con simetrías cristalinas tetragonal-cúbica (T_{T-C}) [47], figura 5.7.

La constante dieléctrica de la cerámica de KNN muestra una dependencia con la frecuencia, como se ve en la figura 5.7, observándose que la muestra presenta un comportamiento difuso y relaxor, es decir una transición de fase que ocurre en un

rango amplio de temperaturas y que es dependiente de la frecuencia. La existencia de una transición de tipo relaxor puede relacionarse con regiones que representan desorden local dentro de la estructura [3].

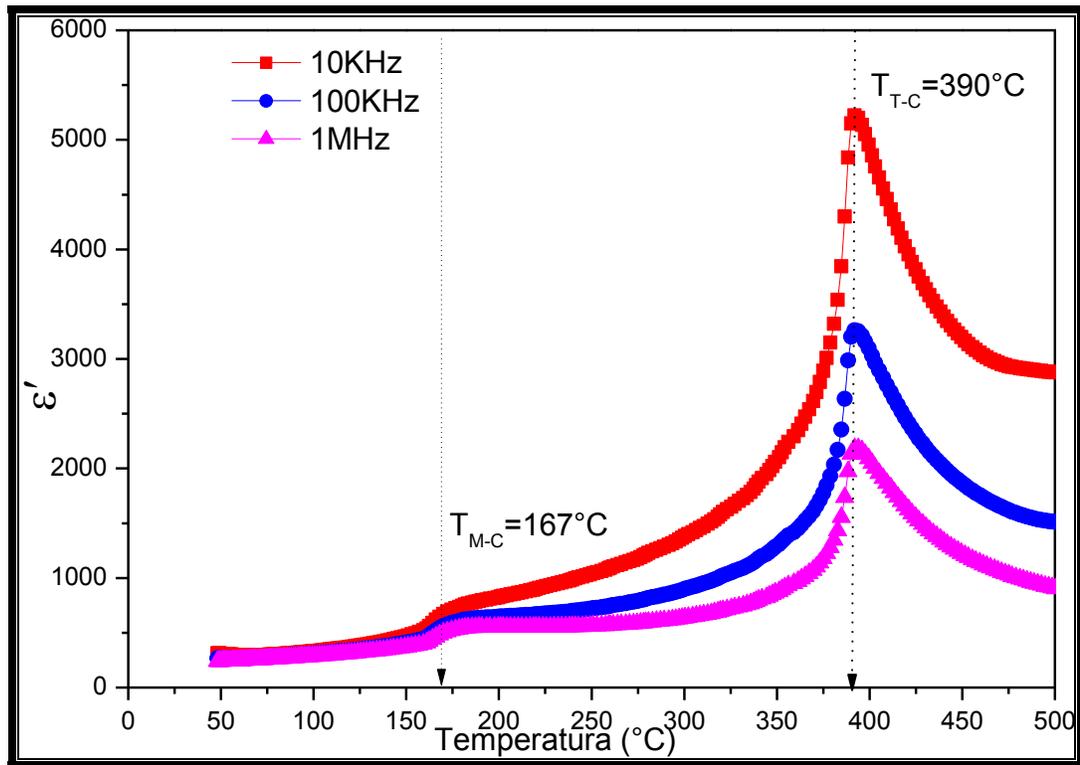


Figura 5.7. Dependencia de ϵ' con la temperatura a diferentes frecuencias para cerámicas de KNN obtenidas por el método de reacción por combustión modificado.

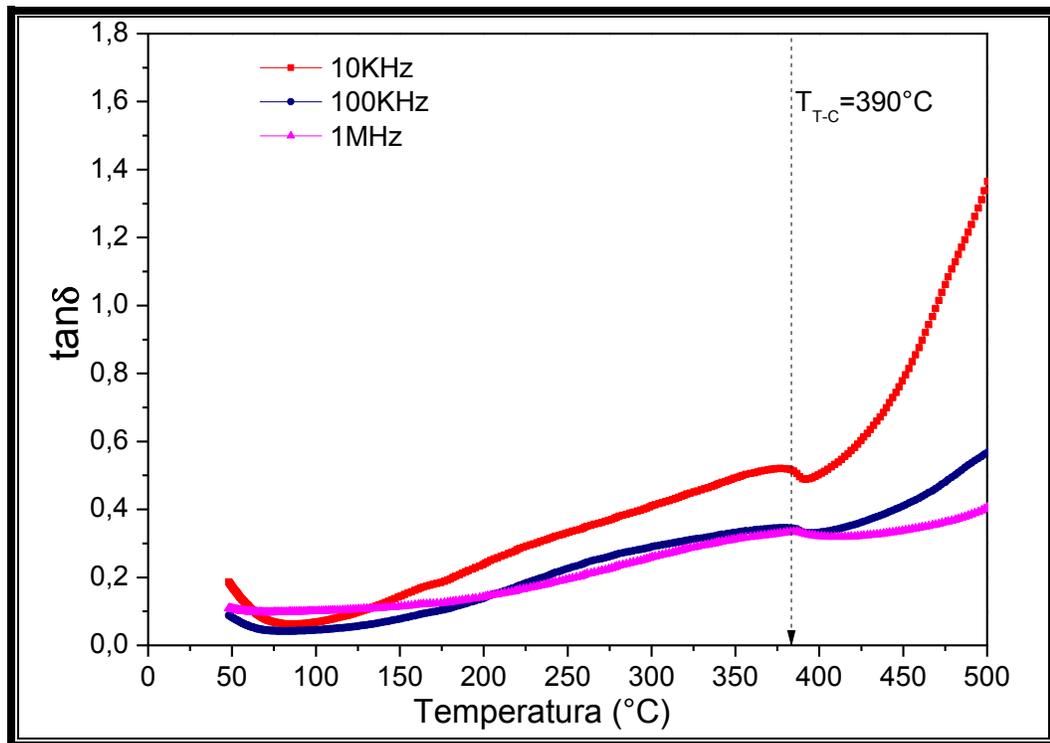


Figura 5.8. Perdidas dieléctricas ϵ'' con la temperatura a diferentes frecuencias para cerámicas de KNN obtenidas por el método de reacción por combustión modificado.

6. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- ✓ Utilizando el método de reacción por combustión modificado, se obtuvieron polvos de KNN, monofásicos, presentando partículas regulares y de tamaño nanométrico. Con el aumento de la temperatura de síntesis se observó una evolución en su cristalinidad, no se evidenciaron transiciones de fase ni presencia de fases secundarias
- ✓ La difracción de rayos X, evidencia un ligero corrimiento en los picos de los espectros como resultado de la variación de la estequiometría debido a las temperaturas de evaporación de los metales alcalinos (Na^{+1} y K^{+1}). Aunque se evidencia la alteración que surge del cambio en la estequiometría no se presenta transición de fase en las muestras estudiadas.
- ✓ Las cerámicas obtenidas a 1100 °C y procesadas a partir de polvos obtenidos por reacción por combustión modificado presentan una disminución en las temperaturas de transición ferro-paraeléctrica y monoclinica-tetragonal (T_{M-T}), en comparación a lo reportado en la literatura.
- ✓ El método de Pechini permitió la obtención de la fase de interés, KNN-xBNT, para todas las estequiometrías estudiadas. Sin embargo, es necesario un tratamiento térmico posterior al proceso de síntesis para disminuir la presencia de fases secundarias.

- ✓ Debido al complejo proceso de sinterización y a la volatilización de los metales alcalinos en las temperaturas utilizadas en este proceso, no fue posible la obtención de cerámicas densas que no permitió obtener la curva de histéresis eléctrica.

TRABAJOS FUTUROS

Estudiar sí el efecto de la temperatura permite obtener muestras con fase primaria de KNN-xBNT, para las muestras obtenidas por el método de reacción por combustión.

Hacer un estudio más amplio del proceso de sinterización para la obtención de muestras cerámicas densas de KNN-xBNT, esto podría hacerse con el uso aditivos que favorezcan el proceso de densificación a bajas temperaturas, donde la volatilización de los metales alcalinos sea mínima. Mediante este logro se haría la caracterización eléctrica de las muestras, lo que permitiría concluir el efecto del método de síntesis en estas propiedades.

El método de reacción por combustión modificado demostró que es un método versátil para obtener polvos cerámicos, dando como resultado buenas características estructurales, microestructurales y eléctricas de las muestras. Usando este método, obtener muestras de KNN-xBNT y hacer un estudio más detallado del proceso de sinterización.

Hacer la carta cristalográfica del KNN.

ANEXOS

A. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Este trabajo de investigación ha sido presentado en eventos de carácter investigativo como:

- **Evento:** V Encuentro internacional de materiales.
Lugar y Fecha: Cali, 12-16 Octubre de 2009.
Título: Obtención de polvos cerámicos nanométricos basados en $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ por el método Pechini. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN RAIGOZA, OSCAR ANACONA, DUCINEI GARCIA, RUTH KIMINAMI.
Modalidad: Ponencia.
- **Evento:** V ENCUENTRO NACIONAL DE MATERIALES
Lugar y Fecha: Medellín, 9-11 septiembre de 2009.
Título: Efecto de la concentración de bismuto en las características estructurales de polvos cerámicos basados en $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ obtenidos por reacción de combustión. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN RAIGOZA, OSCAR ANACONA, DUCINEI GARCIA, RUTH KIMINAMI.
Modalidad: Ponencia.
- **Evento:** 11a Conferencia internacional en materiales avanzados ICAM2009 y VIII Encuentro de la SBPMat.
Lugar y Fecha: Rio de Janeiro, Brasil. 20-25 Septiembre de 2009.
Título: Effect of BNT content in the properties of KNN-based nanopowders obtained by combustion reaction. CLAUDIA FERNANDA RAIGOZA, OSCAR ANACONA, DUCINEI GARCIA, RUTH KIMINAMI.
Modalidad: Poster.

Además se presentó a evaluación un artículo en la revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.

- Anacona O.E., García D., Ruth H.G.A. Kiminami, Raigoza C.F.V., Efecto de la temperatura en las propiedades de polvos cerámicos de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtenidos el método de reacción por combustión. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. (EN REVISION).

REFERENCIAS

- [1] GAMMA L. et al., Magnetic and structural properties of nanosize Ni Zn Cr ferrite particles synthesized by combustion reaction, Journal of Magnetism and Materials Magnetics, 317, pp. 29-33, 2007.
- [2] HAERTLING, G.H. Piezoelectric and eletrooptic ceramics, In: BUCHANAN, R.C. Ceramic materials for electronics. 2nd ed., New York: Marcel Dekker, 1991.
- [3] Rubio M. F. Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃: relación entre la estructura y las propiedades eléctricas, Memoria para optar al grado de Doctor, Universidad autónoma Madrid, España, 2009.
- [4] Pechini, M. P. Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some, U.S. Patent, 3, 231, p. 218, January 25, 1966.
- [5] Kiminami, R. H. G. A. Combustion and synthesis of nanopowder ceramic powders. Kona Powder and Particle, v. 19, p. 156-165, 2001.
- [6] Gómez P. Síntesis y caracterización del material cerámico ferroeléctrico de Ba_{0.8}Bi_{0.2}Ti_{0.8}Al_{0.2}O₃. Proyecto de titulación previo a la obtención de Ingeniero Químico, Escuela Politécnica Nacional, Ecuador, 2010.
- [7] Lüker A. Short History of Ferroelectricity. Instituto Superior Técnico, Portugal.
- [8] Lente M. Determinação da dinâmica de domínios ferroelétricos em cerâmicas e filmes de PZT, Tese apresentada ao Programa de Pósgraduação em Física como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2001.

-
- [9] Kong L.B, Zhang T.S., Ma J., Boey F. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. Progress in materials Science 53 p. 207–322. 2008.
- [10] Kumar A, Verma A.S., Lattice constant of orthorhombic perovskite solids, Journal of Alloys and Compounds 480 p. 650–657. 2009.
- [11] Gene H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”, Journal of American Ceramic Society 82, 4, p. 797-818, 1999.
- [12] Eun S., et al. Effect of double-sided $\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ buffer layers on the ferroelectric. Applied Physics Letter, 032903, 2005.
- [13] Gama L. et al., J. Magn. And Mat. Mag., 317, p. 29-33, 2007.
- [14] Ringgaard E., Wurlitzer T.. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, Journal of the European Ceramic Society, 25, p. 2701–2706, 2005.
- [15] Tombak, A. Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, v. 12, n. 1, p. 3-5, 2002.
- [16] Al-sareef, H. N. et al. Tunability and calculation of the dielectric constant of capacitor structures with interdigital electrodes, Journal of Electroceramics, v. 1, n. 2, p. 145-153, 1997.
- [17] Bernstein, J. J. et al. Micromachined high frequency ferroelectric sonar transducers. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, v. 44, n. 5, p. 960-969, 1997.

-
- [18] Zhang, S. J. Piezoelectric materials for high power high temperature applications, *Materials Letters*, v. 59, n. 27, p. 3471-3475, 2005.
- [19] Munguia A. H., Arellano T. O. Medidor de la permitividad dieléctrica compleja de líquidos en el rango de audiofrecuencia”, *Universidad de sonora, Electro 2001*, México,
- [20] SEGAL, D., *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*. New York: Cambridge University Press, 1989.
- [21] Munir ZA, Holt JB, *J. Mater. Sci.* 1987, p. 710-714.
- [22] Vargas Mónica Andrea, Síntesis por rutas químicas y caracterización del dióxido de titanio: estudio preliminar de su acción fotocatalítica sobre células cancerígenas, Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el título de Ingeniero Físico, Universidad del Cauca, 2010.
- [23] Grammatico J. P., Preparación de titanatos de bario y plomo por el proceso sol gel. Tesis de Magister Facultad de ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, abril de 1997.
- [24] Moore, J. J.; Feng, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I: reaction parameters. *Progress in Materials Science*, v. 39, p. 275-316, 1995.
- [25] Patil, K.C.; Aruna, S. T.; Ekambaram, S. Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 2, n. 2, p. 158-165, 1997.
- [26] Jain, S.R.; Adiga, K.C.; Verneker, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, v. 40, n. 1, p. 71-79, 1981

-
- [27] Rodríguez M, S. Síntesis y caracterización de nanopartículas de titanato de bario, BaTiO₃, tesis de grado, Universidad del Cauca, Colombia, 2004.
- [28] Marcin, M.: fitky. version 0.8.8, <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>, (Mayo, 2009).
- [29] Cullity B.D., Elements of X – Ray Diffraction. Addison – Wesley Publ.Co. 1978.
- [30] Márquez A. Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, 2005. Tesis para obtener el grado de: Maestro en tecnología avanzada, Instituto Politécnico Nacional, México, 2005.
- [31] International Centre for Diffraction Data <http://www.icdd.com/>, (Mayo, 2009).
- [32] R. Shirley. The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: User's anual. Ed. The Lattice Press. Guildford. Surrey GU2 5NL, p.1-37, England, 1999.
- [33] J. Laugier, B. Bochu, *CHECKCELL*, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46. 38402 Saint Martin d'Hères. 2000.
- [34] DIAMOND-Crystal and Molecular Structure Visualization.
- [35] Roisnel T., Rodríguez-Carvajal, *WINPLOTR*, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNR). Centre D'études de Saclay. 91191 Gif-Sur-Yvette. Cedex (France) and Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire (UMR6511). Université de Rennes 1. 35042 Rennex Cedex (France).
- [36] Fernández C. P., Rivera E., Conformación de dispositivos termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR), Trabajo de grado presentado como

requisito parcial para optar por el título de Ingeniero Físico, Universidad del Cauca, 2008.

[37] Efecto del método de síntesis sobre las características estructurales, microestructurales y propiedades eléctricas del sistema ferroeléctrico $0,97[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})_x\text{TiO}_3]-0,03[(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3]$. Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el título de Ingeniero Físico, Universidad del Cauca, 2011.

[38] V.C. Farmer. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, 1997, p. 412-413.

[39] Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A. 5th edition, p. 223, 1997.

[40] Wang C., Hou Y., Ge H., Zhu M., Wang H., Yan H. Sol-gel synthesis and characterization of lead-free LNKN nanocrystalline powder. Journal of Crystal Growth 310, p. 4635–4639, 2008.

41 Valdeilson S. Braga, Fillipe A.C. Garcia, José A. Dias, Sílvia C.L. Dias. Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation. Journal of Catalysis 247 p. 68–77, 2007.

[42] Ardelean I., Cora S., Lucacel R. C., Lupus O. EPR and FT-IR spectroscopic studies of $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--MnO}$ glasses. Solid State Sciences 7 p. 1438–1442. 2005.

[43] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. John Wiley & Sons, Inc, 5th edition, 1997.

-
- [44] Klaus S. Lead-Free Piezoelectric Ceramics. zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur. Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt. Germany. 2010.
- [45] Du H., Zhou W., Luo F., Zhu D., Qu S., Li Y., Pei Z. Structure and electrical properties' investigation of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 085416 (6pp), 2008.
- [46] Vishnu Shanker, Saroj L. Samal, Gopal K. Pradhan, Chandrabhas arayana, Ashok K. Ganguli. Nanocrystalline $NaNbO_3$ and $NaTaO_3$: Rietveld studies, Raman spectroscopy and dielectric properties. Solid State Sciences 11 p. 562–569, 2009.
- [47] Tellier J., Malic B., Dkhil B., Jenko D., Cilensek J., Kosec M. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites. Solid State Science 11, p. 320-324. 2009.
- [48] Chang Y., yang Z., Ma D., liu Z., Wan Z. Phase coexistence and high electrical properties in $(K_xNa_{0.96-x}Li_{0.04})x(Nb_{0.85}Ta_{0.15})O_3$ piezoelectric ceramics. Journal of Applied physics 105, 054101, 2009.
- [49] Yueming L., Wang J., Liao R., Huang D., Jiang X. Synthesis and piezoelectric properties of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ ceramic by molten salt method. Journal of Alloys and Compounds 496 p. 282–286. 2010.