



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DE PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA EN MATERIALES

**Síntesis hidrotermal de materiales piezoeléctricos
basados en cerámicos de $(K,Na)NbO_3$**

Proyecto Final presentado por:

Samuel Ittaí Martínez Gutiérrez

Dirección:

Dr. Leandro Ramajo

Co-Dirección:

Dr. Rodrigo Parra

Mar de Plata, Buenos Aires, Argentina; 22 de Diciembre de 2011



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Índice

Agradecimientos	4
Resumen	5
1. Capítulo I: Introducción.	7
1.1. Ferroelectricidad.	7
1.1.1. Estructura Perovskita.	9
1.2. Piezoelectricidad.	10
1.2.1. Piezoeléctricos libres de plomo.	11
1.2.2. Aplicaciones de materiales piezoeléctricos.	13
1.3. Síntesis por método hidrotermal.	14
1.4. Objetivos.	16
2. Capítulo II: Experimentación.	17
2.1. Procedimiento experimental.	17
2.1.1. Materiales.	17
2.1.2. Equipo Empleado.	17
2.1.3. Selección de sistemas.	18
2.1.4. Síntesis hidrotermal y conformado de pastillas.	20
2.1.5. Análisis de aditivos.	22
2.2. Técnicas de caracterización	23
2.2.1. Determinación de densidad	23
2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	23
2.2.3. Fluorescencia de rayos X	24
2.2.4. Espectroscopía Raman	24
2.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
2.2.6. Permitividad dieléctrica.	25
2.2.7. Medidas de histéresis.	27

3. Capítulo III: Efecto de KOH:NaOH	29
3.1. Difracción de rayos X.	29
3.2. Espectroscopía Raman.	31
3.3. Fluorescencia de rayos X.	33
3.4. Porosidad y microscopía electrónica de barrido.	33
3.5. Propiedades dieléctricas.	36
3.6. Conclusiones parciales.	39
4. Capítulo IV: Efecto de la concentración de hidróxido total.	41
4.1. Difracción de rayos X.	41
4.2. Espectroscopía Raman.	43
4.3. Fluorescencia de rayos X.	45
4.4. Porosidad y microscopía electrónica de barrido.	45
4.5. Propiedades dieléctricas.	48
4.6. Curvas de histéresis.	49
4.7. Conclusiones parciales.	51
5. Capítulo V: Efecto de los aditivos.	53
5.1. Difracción de rayos X.	53
5.2. Espectroscopía Raman.	55
5.3. Fluorescencia de rayos X.	56
5.4. Porosidad y microscopía electrónica de barrido.	57
5.5. Propiedades dieléctricas.	60
5.6. Conclusiones parciales.	62
6. Conclusiones.	63
7. Anexo A.	65
8. Anexo B.	68
9. Bibliografía.	69

Agradecimientos

A mi familia por darme la mano en todo momento a pesar de las dificultades que se han presentado a lo largo de mi carrera. Y por el gran sacrificio que hicieron por apoyarme a realizar mi estancia en Mar de Plata, Argentina.

Al Consorcio de Universidades Mexicanas (CUMEX) quien me financió la estancia acá en la UNMdP, su apoyo fue clave para poder tomar la decisión de realizar este trabajo de investigación.

A mi director Leandro Ramajo quien me instruía y orientaba para la buena realización de la investigación. Juntos compartimos muchas horas de laboratorio haciendo de la investigación un labor agradable y atractivo.

A mi co-director Rodrigo Parra quien me contagió su estilo de trabajo de cuidar hasta el más fino detalle, asimismo agradezco su paciencia para orientarme durante la investigación.

A la Dra. Miriam Castro quien con toda la disposición me dio la mano desde el principio de mi estancia, siempre estaba al pendiente de mi estado tanto de la investigación como de mis materias cursadas.

A los docentes de la facultad e investigadores de la división de cerámicos del INTEMA, todos ellos tuvieron alguna colaboración significativa en mi labor.

Al personal administrativo de la dirección de intercambio tanto de mi universidad, la Universidad Autónoma de Nuevo León, como la de la Universidad Nacional de Mar del Plata por facilitarme el proceso de intercambio académico.

Y a mis compañeros de clase de ambas universidades por sus ánimos.



Resumen

Los cerámicos del tipo $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN) son ampliamente estudiados debido a su aplicación potencial como materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos libres de plomo.

El método síntesis más comúnmente aplicado a este tipo de sistemas es el de mezcla de óxidos seguido de reacción en estado sólido. No obstante, el método hidrotermal es un proceso que compite con este método de síntesis dado que tiene la ventaja de ser un proceso que se realiza a temperaturas menores y permite obtener KNN en tiempos cortos y con reactivos relativamente económicos.

En este trabajo se obtuvieron cerámicos ferroeléctricos libres de plomo mediante la implementación del método de síntesis hidrotermal con el objetivo de mejorar las propiedades microestructurales y dieléctricas de los materiales. Para ello, se sinterizaron polvos de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ a partir de KOH, NaOH y Nb_2O_5 bajo distintas relaciones KOH:NaOH y en distintas normalidades de OH^- total. Adicionalmente, se evaluó el efecto de aditivos surfactantes iónicos y no iónicos. Los sistemas resultantes fueron analizados por Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Posteriormente se conformaron pastillas a partir de los polvos por prensado uniaxial. Las pastillas se sinterizaron y se caracterizaron mediante medidas de densidad por el método Arquímedes, SEM y mediciones de permitividad y pérdida dieléctrica por espectroscopía de impedancia. También se registraron ciclos de histéresis de polarización en función de un campo eléctrico variable.

El trabajo se dividió en 3 etapas: 1) Estudio de la influencia de la relación KOH:NaOH, 2) Efecto de la concentración total de hidróxidos, y 3) Efecto de agentes tensioactivos sobre las características de las partículas de KNN.

En general, de acuerdo con los difractogramas de DRX, los sistemas mostraron una estructura monoclinica acorde al KNN. Los estudios de fluorescencia de rayos X revelaron que al incrementar la relación KOH:NaOH



aumenta la concentración de K en la red cristalina. Efecto que se ve potenciado cuando se incrementa la normalidad total de OH^- manteniendo constante la relación KOH:NaOH.

Las pastillas sinterizadas mostraron diferencias en las propiedades dieléctricas a lo largo de las distintas etapas. En la primera etapa, altas relaciones de KOH:NaOH mejoraron los valores de permitividad dieléctrica. En la segunda etapa se mejoraron las mismas propiedades al incrementar la concentración total de hidróxido. La adición de tensioactivos al medio de síntesis contribuyó, mediante modificaciones en el tamaño de las partículas, a aumentar la permitividad dieléctrica manteniendo bajas pérdidas.

Asimismo, se encontró una estrecha relación entre propiedades dieléctricas y porosidad, para esto fueron identificadas las causas que intervinieron en la formación de poros en muestras sinterizadas.

Capítulo I: Introducción

1.1 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad fue observada por primera vez en la sal de Rochelle en 1920. Desde entonces se ha observado en otro tipo de materiales destacando el descubrimiento de ferroeléctricos en materiales con una estructura perovskita de BaTiO_3 [1].

Un cristal con estructura con propiedades ferroeléctricas muestra un momento dipolar (polarización espontánea) sin necesidad de aplicar un campo eléctrico exterior. A esta estructura se le puede revertir la dirección de la polarización cuando se le aplica un campo eléctrico exterior; además posee una polarización espontánea reversible sobre un cierto intervalo de temperaturas. La temperatura crítica en donde se marca la transición de una fase donde los dipolos están ordenados y otra donde están desordenados es la llamada temperatura de Curie. En dicha transición se presentan fenómenos en los que los átomos son desplazados en el cristal. La deformación mecánica resultante crea cambios en forma, volumen e índice de refracción. Por lo anterior, se deduce que los materiales ferroeléctricos pueden ser usados también en aplicaciones piezoeléctricas y electro-ópticas.

En el diagrama Coercitividad vs. Polarización espontánea (Figura 1.1) se puede apreciar la remanencia que es característica de un cristal ferroeléctrico. Esta estructura presenta un fenómeno de transición al estado ferroeléctrico que involucra un calor latente. A la temperatura de transición la red se distorsiona espontáneamente hacia una estructura más compleja y de menor simetría obteniendo así un momento dipolar permanente. El interés en la investigación de los materiales con esta propiedad se debe a que poseen altos valores de coercitividad entre 100 y 10000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [2].

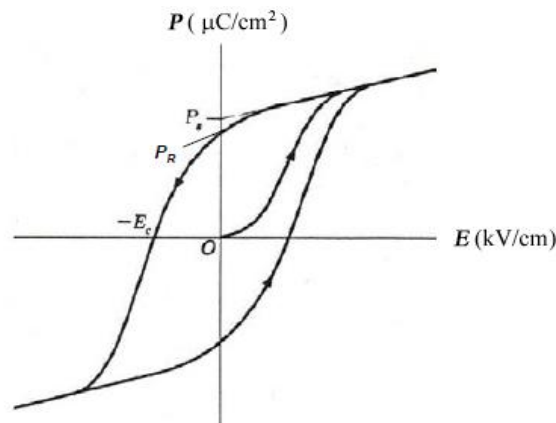


Figura 1.1 Ciclo de histéresis ferroeléctrica con E_c fuerza coercitiva vs. P_s polarización espontánea.

Una de las aplicaciones más importantes de los materiales ferroeléctricos y que tiene cada vez más relevancia es en el almacenamiento de datos [3]. Dicha aplicación deriva de las características que se observan en el diagrama Coercitividad vs. Polarización espontánea. Para capas ferroeléctricas delgadas los altos campos que deben ser aplicados para cambiar el estado de polarización, pueden ser obtenidos con valores de tensión bajos, haciéndolas útiles para aplicaciones electrónicas. La habilidad para crear arreglos de alta densidad de condensadores basados en capas ferroeléctricas delgadas ha sido especialmente desarrollado en la comercialización de memorias ferroeléctricas para computadoras [4]. Los materiales ferroeléctricos tienen mayor tiempo de vida y mejor respuesta a las conmutaciones que los ferromagnéticos, las cuales ocurren constantemente en los dispositivos de almacenamiento masivo. Aunque tienen la desventaja de la lectura destructiva, se han desarrollado memorias que pueden reescribirse en muy poco tiempo.

1.1.1 Estructura Perovskita

La estructura cristalina de la perovskita ideal ABX_3 es cúbica ($Pm3m$) [5]. El esqueleto está formado por octaedros BX_6 unidos entre sí por los vértices. La unión de ocho octaedros forma en su interior huecos cubo-octaédricos ocupados por el catión A de mayor tamaño que el B (Figura 1.2).

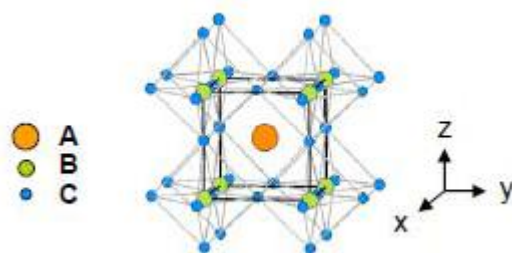


Figura 1.2 Estructura cristalina de la Perovskita.

Muy frecuentemente, en las perovskitas se producen desplazamientos atómicos que pueden ser de distinta clase [6]. Algunos de ellos se representan en la Figura 1.3: (a) alargamiento de los octaedros de oxígeno, que se sitúan alrededor del catión B, pudiendo llegar a ser una bipirámide de base cuadrada; (b) movimiento del catión B que, situado en el centro del octaedro, puede desplazarse de dicha posición; (c) giros de los octaedros BX_6 que modifican la cavidad ocupada por el catión A.

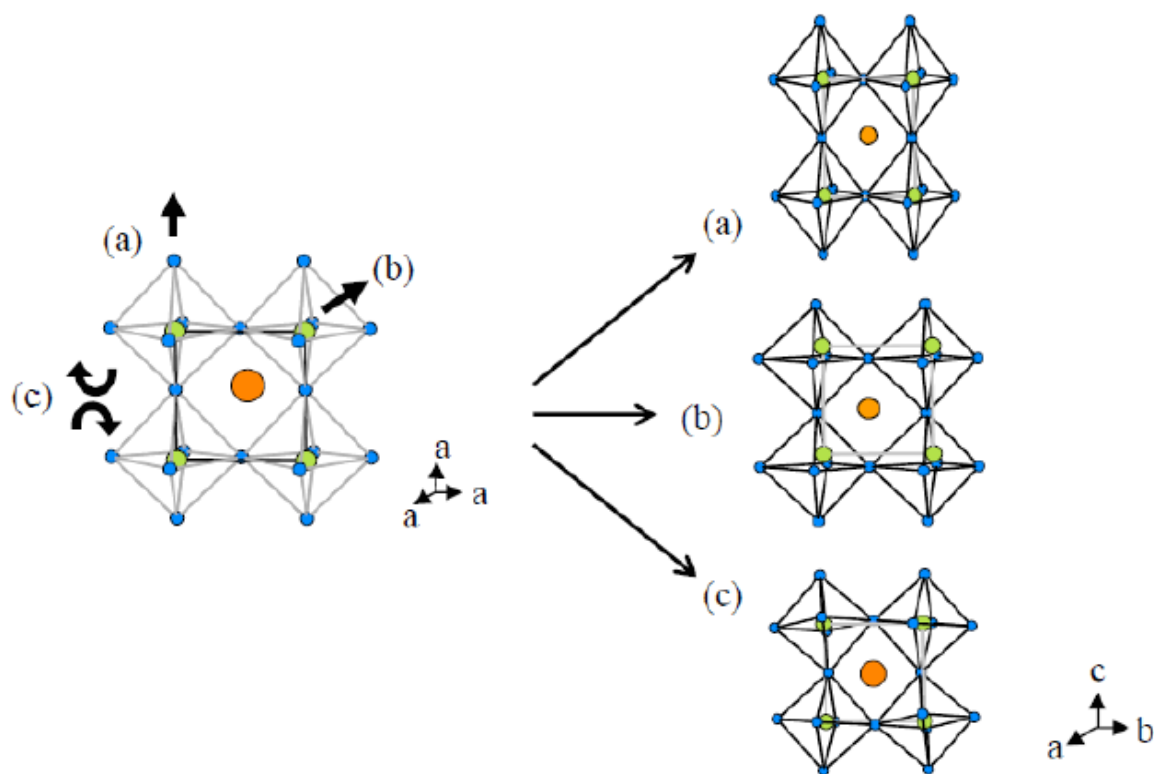


Figura 1.3 Desplazamientos atómicos que experimenta la perovskita.



1.2 Piezoelectricidad

Teniendo en cuenta que todo ferroeléctrico es un piezoeléctrico, el concepto de ferroelectricidad está estrechamente relacionado con el de piezoelectricidad. Un material es piezoeléctrico si posee un eje polar y desarrolla una respuesta eléctrica proporcional al estímulo mecánico aplicado [7]. Como se mencionó anteriormente, el proceso de polarización es el elemento crítico para poder utilizar el efecto piezoeléctrico en una cerámica ferroeléctrica. Sin polarización, la cerámica es inactiva, aunque cada uno de los cristallitos es en sí un piezoeléctrico. Con el proceso de polarización, sin embargo, la cerámica se convierte en un material útil, siempre que no se caliente por encima de su temperatura de Curie (T_c) donde pierde su polarización [8]. Dos son los efectos en cristales piezoeléctricos; **el efecto directo** (donde el material se comporta como sensor) se identifica con el fenómeno por el cual la carga eléctrica (polarización) se genera a partir de una tensión mecánica, mientras que el **efecto indirecto** (donde el material se comporta como actuador), está asociado con el movimiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico. Las ecuaciones básicas que describen estos dos efectos en cuanto a las propiedades eléctricas y elásticas son [9]:

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

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

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

1.2.1 Piezoeléctricos libres de Plomo

Los cerámicos basados en zirconato-titanato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ - PZT) son los materiales piezoeléctricos más estudiados para aplicaciones tales como actuadores, sensores, transductores o vibradores y los más utilizados comercialmente (60% del mercado) [10]. En general, se caracterizan por su alta sensibilidad, confiabilidad y capacidad de operar en un amplio intervalo de temperaturas sin modificar sus características piezoeléctricas.

Los PZT se fabrican generalmente a partir de la técnica de mezcla de óxidos, que es relativamente simple y económica. Sin embargo, este material posee óxido de plomo (PbO) en un 60 a 70%. El plomo y sus compuestos son peligrosos y tóxicos, no sólo por la polución directa que genera el proceso de manufactura (el óxido de plomo se volatiliza durante el sinterizado) y maquinado de los compuestos, sino también porque los productos que contienen PZT no pueden ser reciclados. Otro inconveniente surge de la alta dependencia del comportamiento piezoeléctrico del material con la composición del PZT que puede ser afectada por la volatilización del PbO . Estos materiales son también contaminantes al final de su vida operativa si se encuentran en ambientes corrosivos [11].

La contaminación con plomo en pequeñas dosis produce en el ser humano dolores de cabeza, náuseas, anemia y pérdida de fertilidad, mientras que la exposición prolongada puede provocar serios problemas neuronales o renales [12]. Desde hace pocos años se han comenzado a estudiar diferentes alternativas para reducir la necesidad de plomo a partir del desarrollo de una nueva familia de materiales piezoeléctricos que reemplacen a los tradicionales PZT. En este sentido, se investigan materiales cerámicos basados en bismuto con estructuras en capas [13], en titanatos con estructura tipo perovskita ($\text{Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [14], en titanatos de bario modificados, y en sistemas conformados por niobiatos alcalinos ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ (KNN) [15]. Estos últimos, han mostrado propiedades piezoeléctricas equivalentes a las del PZT [16], lo que permite su utilización en la fabricación de transductores y otro tipo de dispositivos electrónicos.



Al igual que el PZT, los cerámicos KNN presentan una transición de fase morfológica (dos fases ortorrómbicas a 50% K y 50% Na), que incrementa las propiedades piezoeléctricas de las composiciones cercanas a esta transición. Dicha transformación de fase puede ser fácilmente modificada cuando se reemplazan algunos de los cationes A y B de la estructura ABO_3 , que permite incrementar la temperatura de Curie y la constante piezoeléctrica [17].

La principal desventaja del KNN es el cuidado que se debe tener con los materiales de partida, la sensibilidad de las propiedades con la composición y el complejo proceso de densificación [18].

Los carbonatos alcalinos se disuelven fácilmente en agua, por lo que el procesamiento con agua, pese a ser más económico, puede introducir variaciones en la estequiometría durante el procesamiento disminuyendo la resistencia química de las muestras sinterizadas [19]. El exceso de elementos alcalinos en las muestras cerámicas favorece su reacción con la humedad ambiente provocando deliquesencia. Los cerámicos basados en niobiatos (KNN) presentan dificultades para ser densificados en aire, porque la estabilización de la fase que posee las mejores propiedades piezoeléctricas, niobiato de sodio y potasio, está restringida a 1140°C [12]. Al mismo tiempo, los tratamientos térmicos están limitados por la volatilización de los óxidos Na_2O y K_2O , que provoca pequeños cambios en la estequiometría y lleva a la formación de fases indeseables que se disuelven fácilmente en presencia de humedad [20]. En resumen, el inconveniente que presenta la síntesis en estado sólido de los sistemas KNN, a diferencia del PZT u otros piezoeléctricos basados en plomo, radica en la elección de precursores suficientemente estables, dado que en general los mismos son sensibles a la humedad o se volatilizan a temperatura relativamente baja (ejemplo K_2CO_3 , K_2O) [21].

Actualmente se encuentran en proceso de análisis varias técnicas tales como prensado en caliente, sinterizado por descarga de plasma y síntesis hidrotermal [22] con el objetivo de producir cerámicos KNN de alta densidad, con buen control microestructural y buenas propiedades. No obstante, estas técnicas todavía no han sido perfeccionadas para la producción de cerámicos KNN, además de ser, en ocasiones, poco útiles a escala industrial debido a sus altos costos o baja productividad. Por ello, es necesario desarrollar nuevos

procesos y/o perfeccionar los actuales a fin de obtener el material a baja temperatura y con alta densidad. En este sentido, la combinación de métodos químicos y activación mecanoquímica de los precursores permiten modificar la morfología de los cristales, reducir la temperatura de calcinación y dopar fácilmente el cerámico a fin de mejorar su densificación y propiedades piezoeléctricas [23].

A diferencia de los PZT, en los que la sustitución del ión B en la estructura perovskita es el principal parámetro a modificar con la incorporación de diferentes aditivos [24]; en los sistemas KNN, los dopantes pueden sustituir a los iones A que corresponden a Na o K. Algunos estudios han analizado el efecto de Mg, Ca, Sr, Li, Ta y Ba con diferentes resultados [25]. En ciertos casos, la incorporación de tales iones ha provocado problemas de densificación y el análisis de la influencia de aditivos aún no es concluyente. En este sentido, se ha descubierto que 0,5 mol% de Ca, agregado en forma de CaTiO_3 , promueve la densificación del $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ y mejora las propiedades del material [26]. Por otro lado, se observó que Li y Ta incrementaron la constante piezoeléctrica [21].

1.2.2 Aplicaciones de materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son comúnmente usados como capacitores gracias a su muy alta permitividad eléctrica, asimismo son utilizados como dispositivos de memorias electrónicas debido al ciclo de histéresis que presenta este material en relación a la polarización espontánea [10]. Debido a que los materiales ferroeléctricos muestran también polarización espontánea con los cambios de temperatura, se los clasifica como piroeléctricos, los cuales emiten una respuesta eléctrica al experimentar un cambio de temperatura. Un uso común asociado con esta propiedad son los pirómetros de luz infrarroja.

Las buenas propiedades que presentan los piezoeléctricos los convierten en materiales muy útiles para dispositivos como:

- **Sensores:** por emitir una respuesta eléctrica cuando experimentan una deformación mecánica (básculas), vibraciones mecánicas (medidor de espesores) o acústicas (micrófonos).

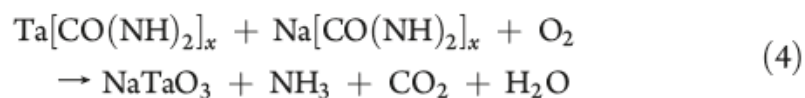
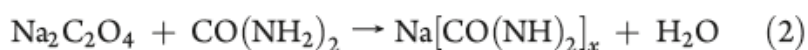


- **Actuadores:** por generar deformaciones a partir de un impulso eléctrico (equipos de ultrasonido).

1.3 Síntesis por método hidrotermal

Los procesos hidrotermales consisten en la reacción o transformación de precursores en presencia de un solvente (agua) en un sistema cerrado a temperatura superior a la de ebullición del solvente. Se trata de un método de síntesis a temperaturas moderadas que permite obtener polvos cerámicos con tamaños de partícula inferior a $1\mu\text{m}$, distribuciones estrechas de tamaños de partículas, materiales monocristalinos y estructuras metaestables o de baja temperatura, entre otras posibilidades. Los precursores se administran en la forma de soluciones, geles o suspensiones y, la solubilidad de aquellos compuestos poco solubles en agua o insolubles incluso a temperaturas elevadas, puede incrementarse mediante el uso de agentes mineralizantes (KOH o NaOH). La presión y la temperatura durante el proceso determinan las propiedades del solvente y su interacción con los precursores. Densidad y viscosidad son parámetros que cambian notablemente y que modifican la difusión y la reactividad de las especies presentes. En función de sus propiedades físico-químicas, el solvente determina la fase que habrá de cristalizar. Asimismo, la composición del medio de reacción tiene influencia sobre la morfología de las partículas y reacciones de óxido-reducción que tienen lugar. [27]

Existen otros métodos para la obtención de cerámicos KNN, tal es el caso del método de reacción en estado sólido que involucra el calentamiento de carbonatos alcalinos y óxido de niobio (Nb_2O_5) a temperaturas superiores a los 800°C , temperaturas mucho mayores que las empleadas en síntesis hidrotérmica [28]. Por el método del NaOH fundido se obtuvo NaNbO_3 entre 500 y 600°C . Sin embargo, se han presentado problemas restrictivos a bajas temperaturas. En otra variante del método de reacción en estado sólido para la obtención de NaTaO_3 , se emplean un oxalato alcalino ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), óxido de tantalio (Ta_2O_5) en lugar de Nb_2O_5 , y urea. Se ha comprobado que la urea juega un papel muy importante en la obtención de NaTaO_3 . La serie de reacciones que tienen lugar en el proceso se detallan a continuación:



La urea funde a 135°C para después reaccionar con el Ta_2O_5 y posteriormente con los demás reactivos que se encuentran en el medio. El inconveniente es la variedad de temperaturas que se pueden encontrar en las distintas reacciones resultando en un complejo control de condiciones de proceso [28].

En resumen la competitividad que ofrece la síntesis por el método hidrotermal radica principalmente en la reducción del consumo energético por causa de las bajas temperaturas a las que se trabaja además de un eficiente control de las variables del proceso y excelentes características del producto.



1.4 Objetivos

Objetivo general

Este trabajo tiene como objetivo general obtener materiales piezoeléctricos libres de plomo con microestructura controlada a partir de la síntesis hidrotérmica de $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN).

Objetivos particulares

- 1.- Sintetizar mediante el método hidrotermal polvos de $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) con tamaños de partícula nano y micrométrico y una buena relación K/Na.
- 2.- Consolidar los polvos obtenidos en forma de pastillas mediante prensado uniaxial y posterior sinterizado.
- 3.- Caracterizar los polvos y los cerámicos mediante difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido.
- 4- Evaluar el comportamiento dieléctrico mediante espectroscopía de impedancia y determinar los ciclos de histéresis de los materiales.

Capítulo II: Experimentación

2.1 Procedimiento Experimental

2.1.1 Materiales

El niobiato de sodio y potasio $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN), fue preparado mediante síntesis hidrotermal en H_2O , a partir de los reactivos mostrados en la tabla 2.1 empleando diferentes relaciones KOH:NaOH (0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6 y 0,8) y distintas normalidades (2N, 4N, 6N, 8N de OH^-) en 100ml de solvente.

Tabla 2.1. Precursores químicos.

Reactivos	Marca	Características
KOH	BioPack	99,8%
NaOH	BioPack	99,8%
Nb_2O_5	Aldrich	99,8%
Agua	-	bidestilada

En todos los casos los precursores (KOH, NaOH y Nb_2O_5) se trataron durante 3h a 200°C en agua, bajo agitación constante, en un recipiente de acero inoxidable recubierto interiormente con Teflón. El producto final fue lavado con H_2O hasta pH neutro y secado en estufa a 80°C.

2.1.2 Equipo empleado

1. Reactor Hidrotermal:

- Contenedor de teflón de 200cm³
- Recipiente de presión de acero inoxidable
- Placa calefactora con agitación
- Termómetro
- Aceite de silicona, SIL Argentina, SN350

2. Balanza analítica

3. Cintas indicadoras de pH

4. Pipeta de 10 ml, filtros y herramientas de manejo de material

5. Estufa, San Jor con termorregulador.

2.1.3 Selección de sistemas

En vista de la velocidad de producción de polvo con el reactor de síntesis hidrotermal y la gran variedad de sistemas KNN por la combinación de normalidades y relaciones KOH:NaOH, se realizó una selección estratificada de los sistemas KNN, que consistió en producir los polvos en diferentes relaciones KOH:NaOH a una sola normalidad total, en este caso 4N, dado que investigaciones anteriores mostraron buenos resultados bajo dichas condiciones [29]. De este estrato de sistemas se seleccionó, a partir de las mejores propiedades y concentración de potasio en la red, una relación KOH:NaOH, que se replicó en las otras 3 normalidades; 2, 6 y 8N. De esta forma, se agiliza la etapa de experimentación debido al mejor uso del tiempo al no procesar los sistemas KNN con propiedades deficientes.

Normalidad	2N					4N						6N					8N				
Relación K:Na	.0	.2	.4	.6	.8	.0	.2	.4	.6	.8	.6 150°C	.0	.2	.4	.6	.8	.0	.2	.4	.6	.8

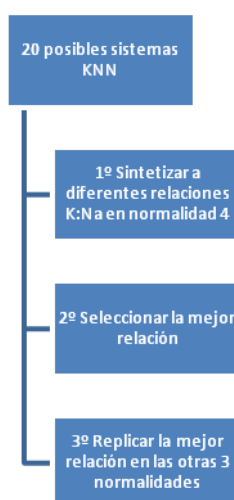


Figura 2.1. Selección lógica de sistemas.

Una vez hechas las caracterizaciones correspondientes de los polvos, se conformaron pastillas por prensado uniaxial y se sinterizaron en aire [30]. La densidad de las pastillas se determinó mediante el método de Arquímedes. El

procedimiento por el que pasa la mejor muestra con las mejores propiedades deseadas se efectúa tal como se presenta a continuación:

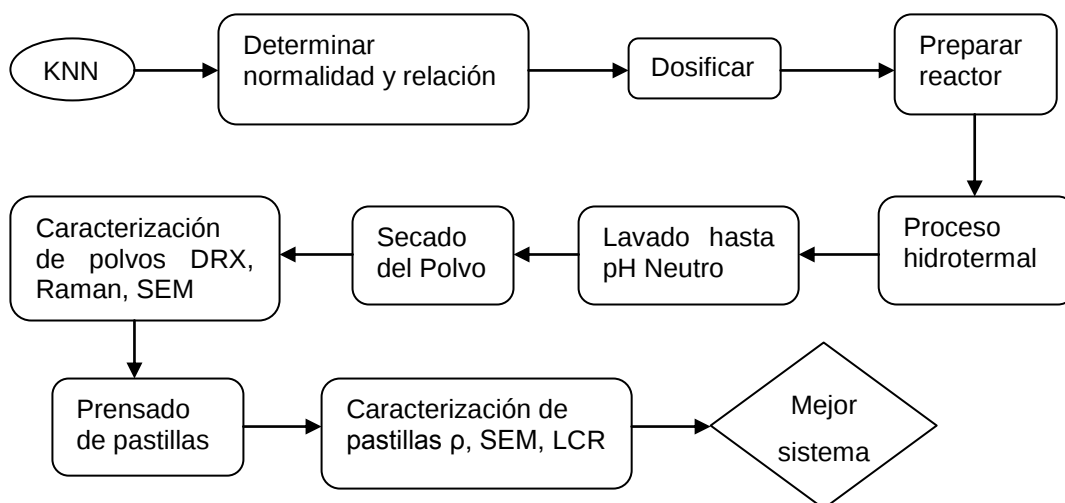


Figura 2.2. Procedimiento experimental.

Inicialmente se realizan los cálculos estequiométricos para obtener la dosificación exacta de KOH y NaOH necesarios para obtener la normalidad requerida. Para normalidad 4 se presentan los cálculos en gramos de los reactivos para las distintas relaciones KOH:NaOH en la tabla 2.2. Posteriormente se realiza la preparación de la solución respetando las concentraciones indicadas en la tabla. En todos los casos la masa del Nb_2O_5 fue de 2g y de agua 100g.

Tabla 2.2 Dosificaciones de hidróxidos para distintas relaciones K/Na en Normalidad 4N.

Prueba 1	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$		
80%	KOH	17,955	g
20%	NaOH	3,199	g
Prueba 2	$K_{\frac{1}{2}}Na_{\frac{1}{2}}NbO_3$		
60%	KOH	13,466	g
40%	NaOH	6,398	g
Prueba 3	$K_{\frac{1}{2}}Na_{\frac{1}{2}}NbO_3$		
50%	KOH	11,222	g
50%	NaOH	7,998	g
Prueba 4	$K_{\frac{1}{2}}Na_{\frac{1}{2}}NbO_3$		
40%	KOH	8,978	g
60%	NaOH	9,598	g
Prueba 5	$K_{\frac{1}{2}}Na_{\frac{1}{2}}NbO_3$		
20%	KOH	4,489	g
80%	NaOH	12,797	g
Prueba 6	$NaNbO_3$		
100%	NaOH	15,996	g

2.1.4 Síntesis hidrotermal y conformado de las pastillas

El reactor consta de dos recipientes conjugados: en el interior se encuentra un recipiente de Teflón de 200cm³ que por su superficie antiadherente permite una mínima pérdida de material al momento del lavado, además esto permite que se utilice una cantidad considerable de repeticiones del proceso, y principalmente porque permite trabajar a temperaturas de hasta 250°C [31]. El recipiente externo es de acero inoxidable maquinado de manera



Figura 2.3. Imagen del reactor.

que el recipiente de Teflón quepa justo dentro de éste. Tiene una tapa roscada para que el reactor ya ensamblado pueda soportar las altas presiones del proceso.

La poca tolerancia que existe entre ambos recipientes permite una fuerte presión de sello en la tapa de teflón para evitar la caída de presión y evaporación de agua.



Figura 2.4 Montaje del equipo de síntesis hidrotermal.

El reactor se coloca en un baño de aceite de silicona que tiene como fuente calor una placa calefactora con agitación. Durante todo el proceso la agitación debe de ser constante y con una velocidad de calentamiento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 200°C para conservar esa temperatura durante 3 horas y después dejar enfriar naturalmente.

Al final del proceso (al igual que al principio) la solución se encuentra en un valor de pH superior a 14, por lo que la solución se somete a una serie de lavados con agua bidestilada hasta pH cercano a 7. Posteriormente, se filtra el polvo y se lo lleva a estufa para eliminar por completo la humedad.

Previo a la preparación de pastillas, se agregó PVA (aglutinante) en solución al 0,6% al polvo de KNN; para 250mg de polvo de KNN se aporta 0,5ml de PVA 0,6%. En un mortero se mezclan ambos componentes para obtener una mezcla homogénea y libre de grumos. Se lleva nuevamente a estufa para eliminar la humedad de la muestra.

El polvo con PVA se colocó en un pastillero de acero plata de $\varnothing$ 6mm con su respectivo émbolo. De esta forma se obtuvieron pastillas de 0,6 a 0,7mm de espesor y 6mm de diámetro, colocando 60mg de polvo de KNN finamente molido en el mortero de ágata. Una prensa hidráulica es la encargada de aplicar la presión sobre el polvo la cual es de 80 MPa, la presión es regulada manualmente y monitoreada a través de un manómetro.



Figura 2.5 Herramientas y equipo utilizado.

Las pastillas obtenidas del prensado pasan al proceso de sinterizado en donde son introducidas al horno tipo mufla a 1125°C durante 2h con velocidades de enfriamiento y calentamiento de 5°C/min.

2.1.5 Análisis de aditivos

Una vez establecido el mejor sistema en cuanto a normalidad y relación Na:K, se evaluó el efecto de sustancias tensioactivas que podrían mejorar la morfología y dispersión de las partículas de KNN. La denominación comercial de los aditivos y concentraciones empleadas se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Denominación comercial de los aditivos y cantidad empleada para una solución base de 2g Nb₂O₅ y 100g H₂O.

Aditivo	Masa (g)
CTAB (Bromuro de cetiltrimetilamonio)	0,040
HMTA (Hexametilentetraamina)	0,530
Triton X-100 (Polietilenglicol <i>p</i> -(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter)	0,323

2.2 Técnicas de caracterización

El polvo y las pastillas resultantes de toda la gama de sistemas sintetizados fueron caracterizados por distintas para la determinación de propiedades físicas, estructurales y dieléctricas.

2.2.1 Determinación de Densidad

El método de Arquímedes permite determinar la densidad (ρ) de materiales sólidos. Se empleó una balanza hidrostática para pesar, en primera instancia el sólido en aire, sumergido en un líquido de densidad conocida y por último, nuevamente en aire pero húmedo (luego de retirarlo del líquido y someterlo a un secado superficial). El medio utilizado para medir la densidad aparente fue agua destilada y la temperatura de trabajo se mantuvo en 17 a 23°C. Se aplicó la relación:

$$\rho = \frac{P_{aire}}{P_{sat} - P_{agua}} \rho_{agua} \quad \text{Ecuación (2.1)}$$

Donde P_{aire} es el peso del sólido en aire, P_{agua} corresponde a la lectura del peso del sólido sumergido en agua, P_{sat} es el peso del sólido medido en aire luego de haber estado sumergido durante 10 minutos en agua y ρ_{agua} es la densidad del agua a la temperatura del laboratorio.

2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos-X permite obtener información sobre la estructura cristalina de las muestras. La ubicación e intensidad de los picos de un patrón de difracción son característicos de cada sistema cristalino.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente en un analizador *Panalytical XPert Pro* con radiación $\text{CuK}\alpha$, empleando una tensión de 40kV y una corriente de 40mA. Las medidas se realizaron con un paso de lectura de $0,02^\circ 2\theta$. Mediante esta técnica se obtuvo el espectro de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas y de las pastillas sinterizadas con el fin de determinar las fases y estructuras cristalinas presentes en el material.



2.2.3 Fluorescencia de Rayos X

La espectroscopía de electrones para el análisis químico o fluorescencia de rayos X es un método para la identificación de la composición elemental. El método utiliza un haz de rayos X monocromático para provocar la emisión de electrones internos. La energía cinética de los electrones emitidos es igual a la energía de los rayos X incidentes menos la energía de enlace del electrón y la función de trabajo del instrumento. La energía cinética observada de los electrones está entonces en relación con la energía de enlace que permite la identificación elemento. La energía de enlace también se relaciona con el entorno químico del átomo y por lo tanto se puede utilizar para proporcionar información sobre las características tales como estado de oxidación. Mediante esta técnica se determinó en forma cualitativa la concentración de los cationes del KNN. Se empleó el equipo MiniPal 2 de Panalytical.

2.2.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre éste un haz de luz monocromática. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios en la frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar, sin necesitar ningún tipo de preparación especial. Se utilizó un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, con un láser de iones Ar de 540nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro. Se utilizó el 1% de la potencia nominal del láser (50mW).

2.2.5 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que brinda una imagen de una región microscópica de la superficie del material. Un haz de electrones de 5 a 10nm de diámetro barre la superficie y la interacción del haz con la muestra produce una serie de fenómenos: dispersión, absorción de

electrones, emisión de rayos X o luz visible. Luego estas señales (en particular las provenientes de todos los electrones secundarios y parte de los electrones retrodispersados) pueden ser analizadas para reconstruir electrónicamente la imagen de la superficie.

Las microscopías se realizaron mediante un equipo JEOL 6460LV. Se observó la morfología de los compuestos y las partículas. Para la preparación de muestras en polvo, éste se dispersó en alcohol isopropílico colocando una muestra representativa en los portamuestras. La utilidad del SEM en los polvos es para observar los tamaños y morfologías de las partículas. En el caso de las pastillas sinterizadas, éstas fueron incluidas en resina y posteriormente pulidas a espejo empleando papel de SiC seguido de dispersiones de alúmina. Se realizó un tratamiento térmico de 30min para revelar los bordes de grano a una temperatura de 50° por debajo de la temperatura de sinterización (1075°C) con velocidad de calentamiento de 10°C/min. Como los materiales son dieléctricos, se recubren con una capa fina de oro para que no se quede carga acumulada en la superficie del material y las imágenes se puedan visualizar correctamente. La utilidad del SEM está en poder apreciar la porosidad, la morfología de los granos, los tamaños y límites de grano del KNN sinterizado para poder hacer un análisis de relación propiedades vs. tamaño de grano.

2.2.6 Permitividad dieléctrica

Cuando a un material se le aplica un estímulo eléctrico de tensión o corriente y al instante se refleja una respuesta, podemos deducir que las propiedades que se presentan en el sistema son independientes del tiempo, por lo tanto podemos analizar el material para determinar la dependencia que existe con otras variables que se pueden controlar durante la medición como temperatura, frecuencia o presión. De esta forma se pueden estudiar los procesos de relajación en los materiales para cuantificar las propiedades eléctricas. Para tal fin, se utilizó un impedancímetro Hioki 3522 en el intervalo de frecuencias de 100mHz a 10MHz con una amplitud de señal de 1V. Se cuantificaron los valores de permitividad real y pérdidas del $K_xNa_{x-1}NbO_3$ y $NaNbO_3$.

Para el estudio de los materiales se empleó una configuración tipo C_pD , que representa un sistema no ideal formado por un condensador en paralelo a una resistencia (Figura 2.7). La información obtenida para dicha configuración es expresada en términos de capacidad en paralelo y tangente de pérdidas. De esta forma es posible transformar los datos a valores de permitividad real e imaginaria (ecuación 2.2 y 2.3).

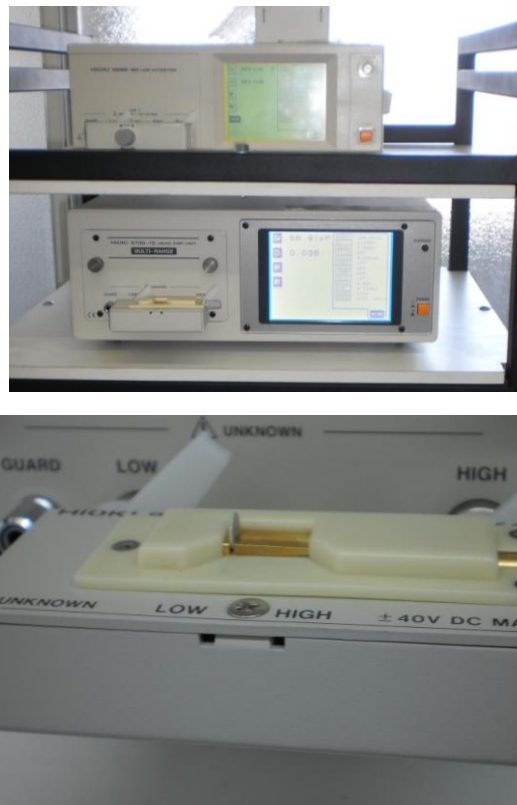
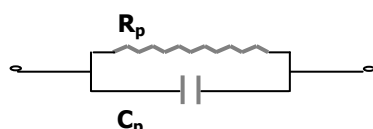


Figura 2.6. Equipos Hioki y detalle del portamuestras empleado.



$$C_p = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad 2.2$$

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \quad 2.3$$

Figura 2.7. Esquema de un circuito RC.

Donde:

ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m).

A y d representan el área y espesor de la muestra, respectivamente.

ϵ' y ϵ'' las partes real y compleja de la permitividad, respectivamente.

2.2.7 Medidas de histéresis.

El ciclo de histéresis se utiliza para analizar y caracterizar eléctricamente materiales cerámicos ferroeléctricos no lineales tanto en volumen como en películas delgadas. El equipo utilizado fue de fabricación propia a partir del circuito Sawyer-Tower. La adquisición se realizó empleando un osciloscopio Owon PDS5022S en el rango de tensión de medida de 1 a 2kV, una frecuencia de 50Hz y temperatura ambiente.

Las pastillas se colocaron entre los electrodos del portamuestras del equipo sumergidos en aceite de silicona. Se realizó un barrido a partir de 1kV hasta un valor de campo cercano a 35kV/cm. Del ciclo de histéresis se determina la polarización remanente, P_r , y el campo coercitivo, E_c , así como la polarización de saturación, P_s , de las diferentes cerámicas. El número máximo de puntos para la curva de histéresis es de 2000 puntos con una velocidad de adquisición de datos variable (tiempo entre dos puntos de histéresis).



Capítulo III: Efecto de KOH:NaOH

En este capítulo se discute el efecto de la relación KOH:NaOH sobre el $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado por reacción hidrotermal. Debido a buenos resultados previos, en todos los casos la normalidad total de OH^- fue igual a 4 [29]. El objetivo de tal metodología fue determinar la mejor relación KOH:NaOH a fin de poder analizar en detalle el efecto de la normalidad sobre el proceso de síntesis.

3.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 3.1 se observan los patrones de difracción de rayos X del $K_xNa_{1-x}NbO_3$ obtenido a partir de diferentes relaciones KOH:NaOH. Se aprecia que el sistema sintetizado con 0% de KOH, corresponde $NaNbO_3$ con estructura ortorrómbica de acuerdo con la ficha JCPDS 33-1270. El análisis del resto de los patrones, revela que todos los sistemas poseen estructuras monoclinicas similares a $K_{0,02}Na_{0,98}NbO_3$ (JCPDS 74-2024) y $K_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ (JCPDS 74-2025). En este sentido, los patrones de difracción de los sistemas KOH:NaOH 0,2 y 0,4 coincidieron en mayor grado con la estructura $K_{0,02}Na_{0,98}NbO_3$ (79 y 84%), mientras que a medida que aumentó la relación KOH:NaOH los patrones se asemejaron al $K_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ (75 y 80% para KOH:NaOH 0,5 y 0,6, respectivamente).

El análisis entre $44,7^\circ$ y $46,5^\circ 2\theta$, donde aparecen los picos de los planos (400) y (040) de la estructura monoclinica del $K_xNa_{1-x}NbO_3$, permite observar que los picos de difracción de los sistemas sintetizados en presencia de KOH son diferentes a los del $NaNbO_3$. Al mismo tiempo, se registra un ligero corrimiento a bajos ángulos a medida que aumenta la concentración de KOH. Lo que implica que el K se incorporó a la estructura y que el aumento de la relación de KOH incrementa del contenido de potasio.

En lo que respecta al sistema sintetizado con una mayor relación KOH:NaOH (0,8), no se identificaron estructuras similares a las del $KNbO_3$ o $K_xNa_{1-x}NbO_3$. No obstante, se observan los picos correspondientes al Nb_2O_5

(JCPDS 07-0061 y 05-0352). Esto indica que con normalidad 4 y una muy alta relación de potasio no se logra disolver el efectivamente el óxido de niobio [32].

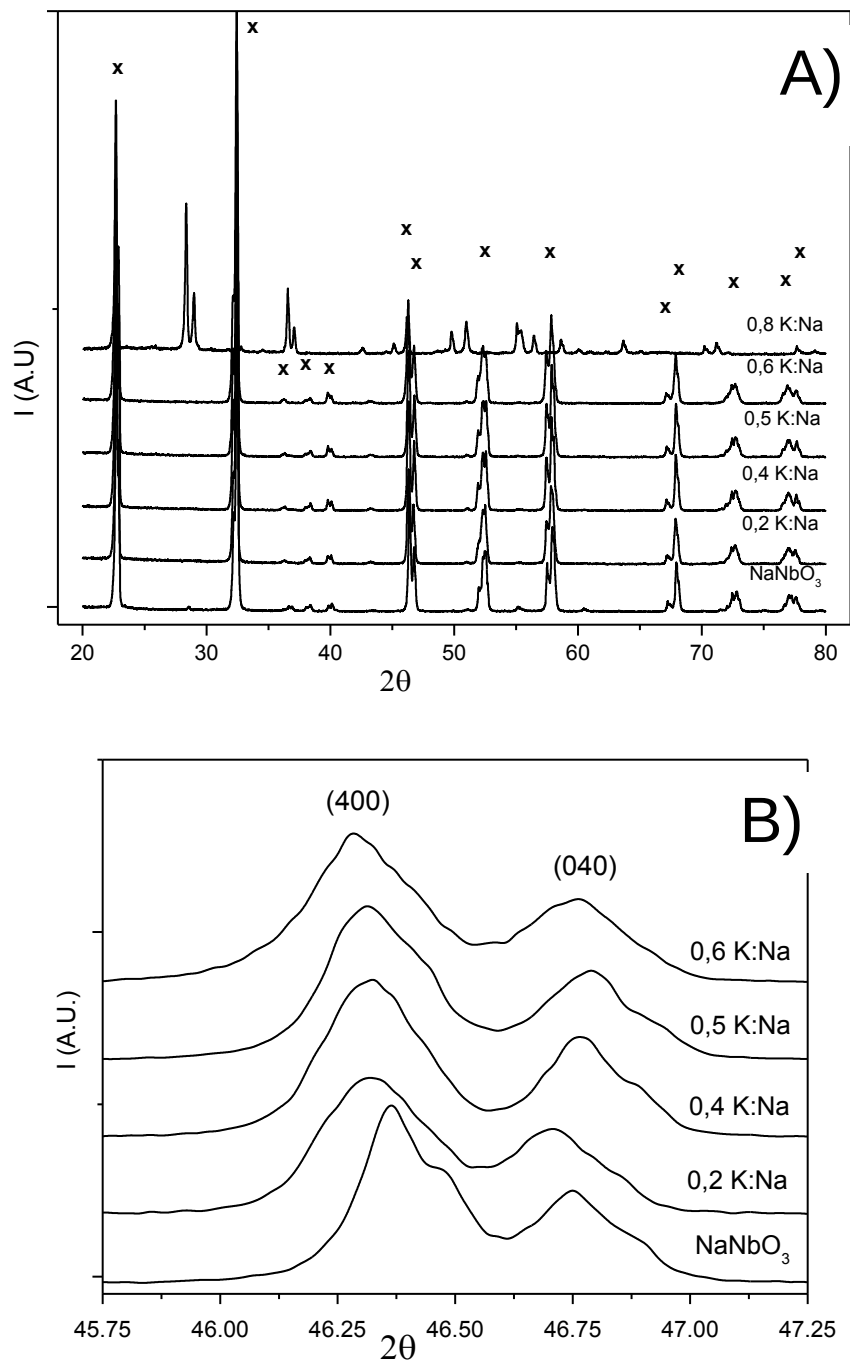


Figura 3.1. A) Patrón de difracción de rayos X del polvo sintetizado bajo diferentes relaciones de KOH:NaOH; B) Ampliación del espectro de 45 a 47°2 θ . X $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ monoclinico. XXNb_2O_5 .

3.2 Espectroscopía Raman

Por espectroscopía Raman se determinó que las vibraciones activas en el sistema $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ son causadas por traslaciones en la red que involucran el movimiento de cationes alcalinos así como los modos internos del octaedro NbO_6 en la estructura perovskita [33]. Las vibraciones del octaedro consisten en $A_{1g}(\nu_1) + E_g(\nu_2) + F_{1u}(\nu_3, \nu_4) + F_{2g}(\nu_5) + F_{2u}(\nu_6)$. De estas vibraciones, $A_{1g}(\nu_1) + E_g(\nu_2) + F_{1u}(\nu_3)$ son modos de vibración en tensión, el resto son modos de vibración en flexión [34].

En la Figura 3.2a se representa el espectro Raman de estos sistemas en el rango de 100 a 900cm^{-1} . El espectro obtenido para el sistema sintetizado sin KOH puede identificarse claramente con $NaNbO_3$ [35], mientras que el resto es similar al $K_xNa_{1-x}NbO_3$. Por otra parte, en los sistemas sintetizados con una relación $0,2$ a $0,6$ KOH:NaOH, se observan las cuatro bandas de vibración principales características del KNN y asociadas al octaedro NbO_6 . Estas se localizan aproximadamente a 250 , 560 , 615 y 860cm^{-1} y se las identifica como ν_5 , ν_2 , ν_1 y $\nu_1+\nu_5$. En este sentido, el modo de vibración especial de mayor interés es el $A_{1g}(\nu_1)$ por ser el modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro.

En lo que respecta al sistema preparado con 80% de KOH, no se pudo relacionar el espectro con $K_xNa_{1-x}NbO_3$ o $NaNbO_3$. Lo que coincide con los resultados de DRX reportados inicialmente.

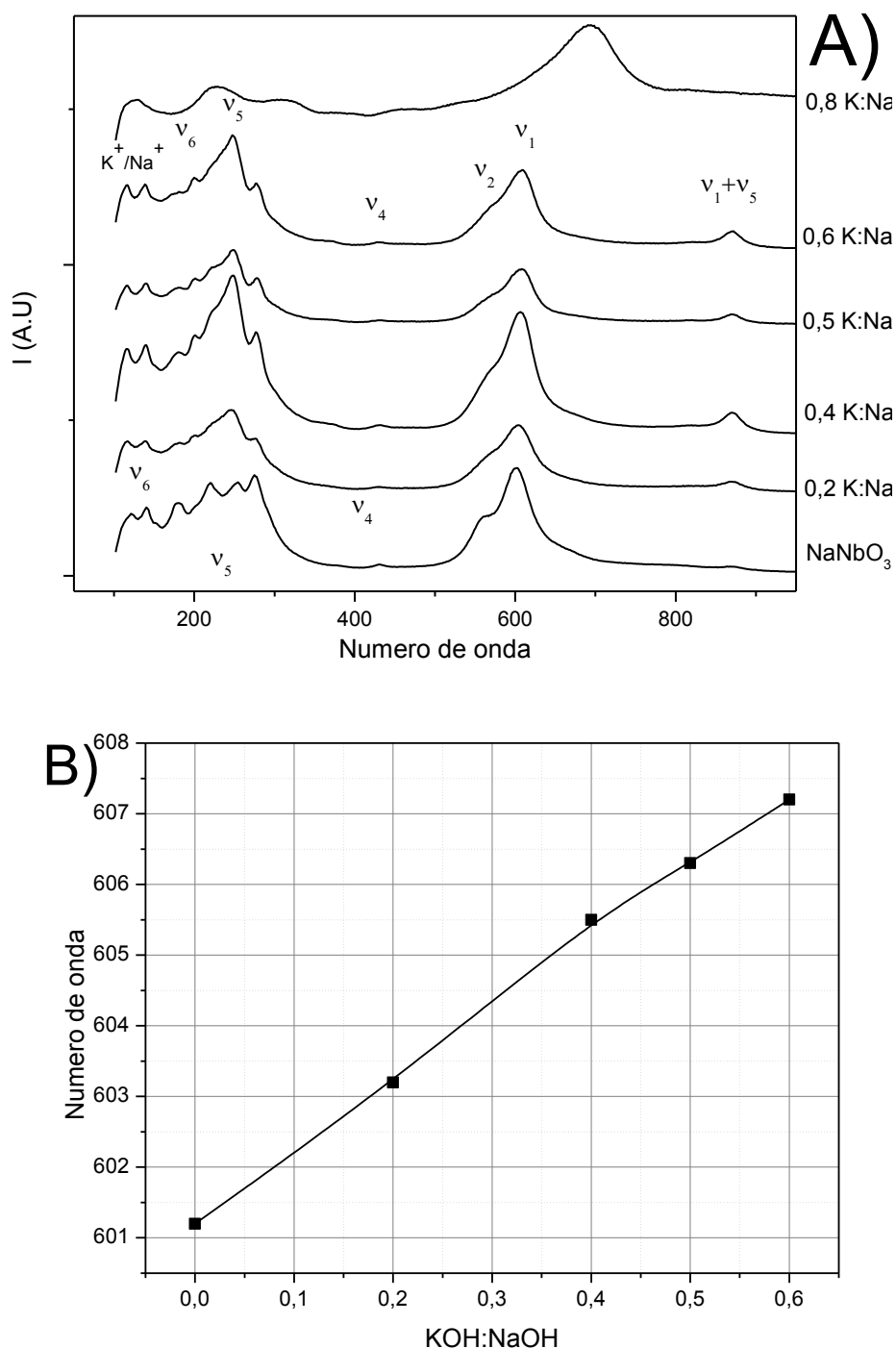


Figura 3.2. (A) Espectros Raman para $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado con diferentes relaciones de KOH:NaOH y **(B)** variación del modo ν_1 en función de la relación KOH:NaOH.

Finalmente, en la Figura 3.2b se representa la variación de la frecuencia del modo vibracional ν_1 en función de la relación KOH:NaOH. Se puede observar claramente que a medida que aumenta dicha tasa se incrementa ν_1 , lo que implica una reducción de distancia entre los cationes de Nb^{+5} y los

oxígenos coordinados y consecuentemente con un aumento de la fuerza de enlace.

3.3 Fluorescencia de rayos X

En la Figura 3.3 se representan los valores de concentración en peso (%p/p) de potasio en el polvo obtenido luego de las diferentes síntesis. Se aprecia un incremento en la concentración de potasio a medida que aumenta la relación KOH:NaOH. En todos los casos las concentraciones de potasio no fueron muy altas y no coinciden con la relación estequiométrica buscada ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$).

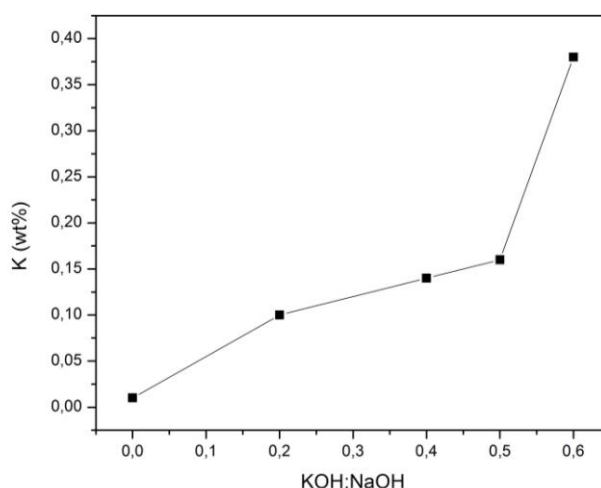


Figura 3.3. Concentración de potasio en $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado con diferentes relaciones de KOH:NaOH.

Es importante destacar que esta técnica fue aplicada en forma cualitativa (por problemas operativos sin calibración del equipo) y, debido a su peso atómico, los elementos Na y K se encuentran en el rango inferior de medida del equipo, por lo que el valor informado es aproximado.

3.4 Porosidad y microscopia electrónica de barrido

En la Tabla 3.1 se representan los valores de densidad y porosidad de las pastillas de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sinterizadas a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y 1125°C durante 2h en aire. En todos los casos la porosidad no fue inferior al 6%, lo que

implica que el polvo no pudo ser sinterizado completamente y que no puede ser empleado, en la forma actual o bajo estas condiciones de sinterizado, como un material piezoeléctrico. La elevada porosidad impide el proceso de polarización y deteriora considerablemente las propiedades eléctricas.

Tabla 3.1. Valores de densidad y porosidad de muestras de $K_xNa_{1-x}NbO_3$.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	Porosidad (%)
$NaNbO_3$	$4,14 \pm 0,02$	$9,05 \pm 1,62$
0,2 KOH:NaOH	$3,97 \pm 0,08$	$13,52 \pm 2,18$
0,4 KOH:NaOH	$4,18 \pm 0,13$	$8,04 \pm 3,42$
0,5 KOH:NaOH	$4,05 \pm 0,19$	$11,29 \pm 5,24$
0,6 KOH:NaOH	$3,95 \pm 0,01$	$14,25 \pm 2,13$

Densidad teórica del $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3 = 4,51g/cm^3$.

La Figura 3.4 muestra las imágenes de SEM de los polvos obtenidos por reacción hidrotermal. En todos los casos, se aprecian partículas pequeñas ($<1\mu m$), de forma cúbica y aglomeradas. Dicha aglomeración puede deberse a un proceso de segunda nucleación y crecimiento e influye negativamente sobre el sinterizado del material. A excepción de los sistemas preparados en 0K/Na y 0,8K/Na, se observa un ligero incremento del tamaño de las partículas a medida que se incrementa la concentración de KOH.

Finalmente, en la Figura 3.5 se muestran las micrografías de las pastillas sinterizadas de los sistemas KNN con distintas relaciones KOH:NaOH. Se aprecian granos de gran tamaño y bordes de grano bien definidos. En el sistema de sodio puro ($NaNbO_3$), se encuentran granos de hasta $20\mu m$, mientras que en el sistema conformado con relación 0,6K/Na hay granos hasta 5 veces menores (3 a $4\mu m$), lo cual indica que el tamaño de grano disminuye al incrementar la concentración de potasio. Para minimizar variaciones con respecto al proceso de sinterizado, todas las muestras fueron sinterizadas en un mismo lote. El hecho que el sistema con 0,8K/Na no se conformó en forma de pastillas fue principalmente por los resultados obtenidos por DRX que son

muy distintos a los que se obtienen de un KNN puro [36] e incluso a los sistemas que en esta etapa de la investigación se sintetizaron.

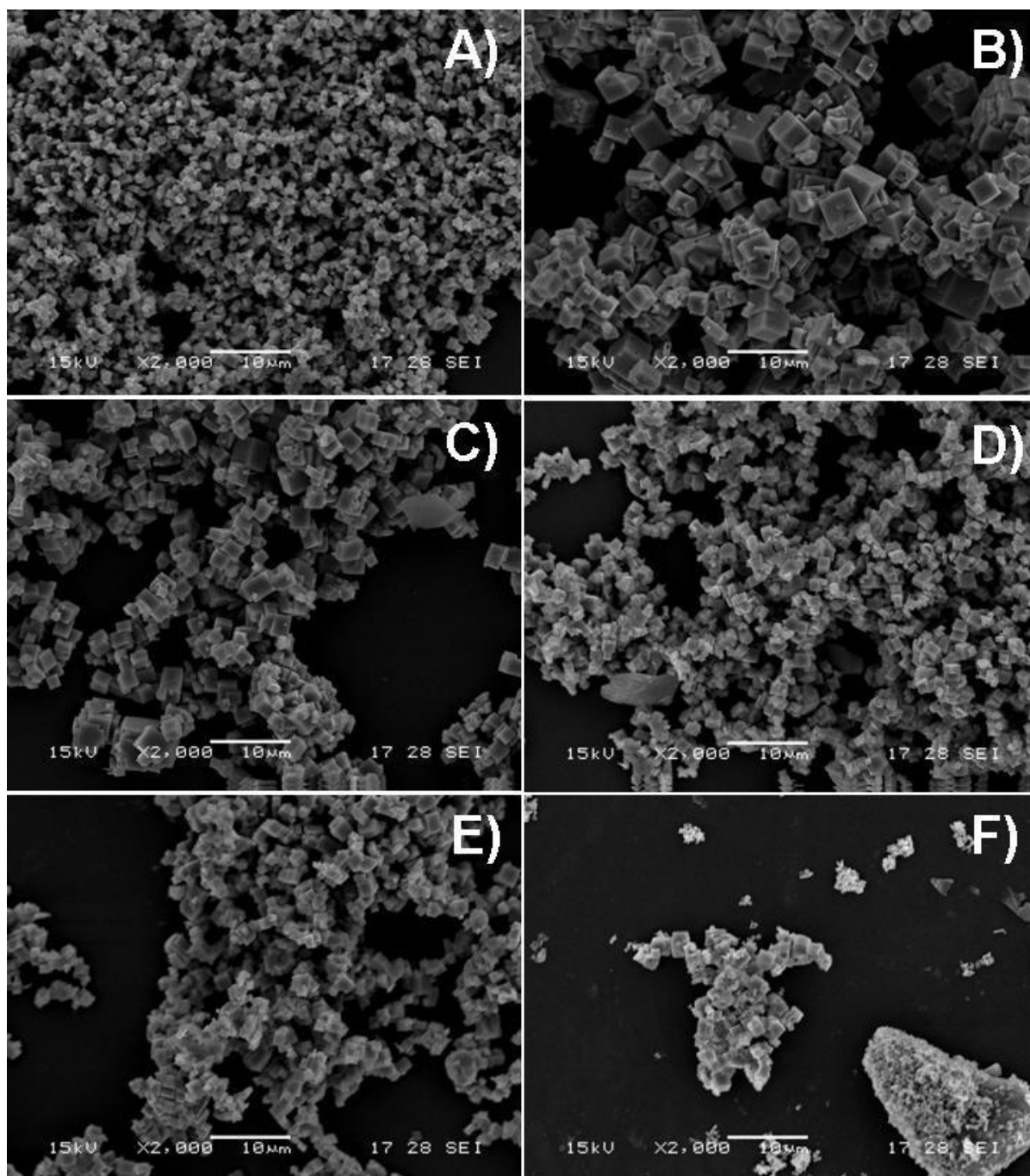


Figura 3.4. Imágenes de SEM de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado con diferentes relaciones de KOH:NaOH. A) $NaNbO_3$; B) 0,2; C) 0,4; D) 0,5; E) 0,6 y F) 0,8K/Na.

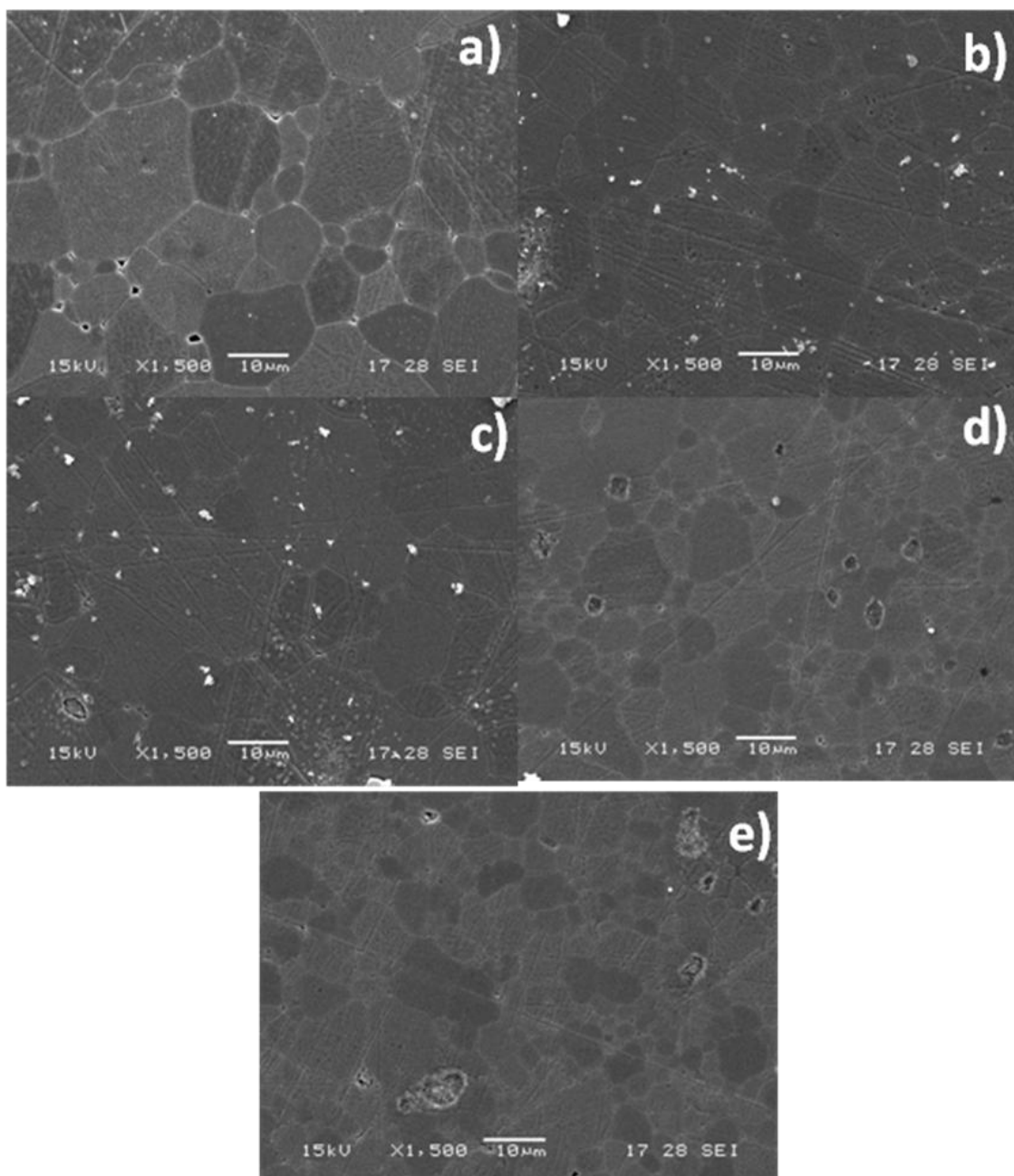


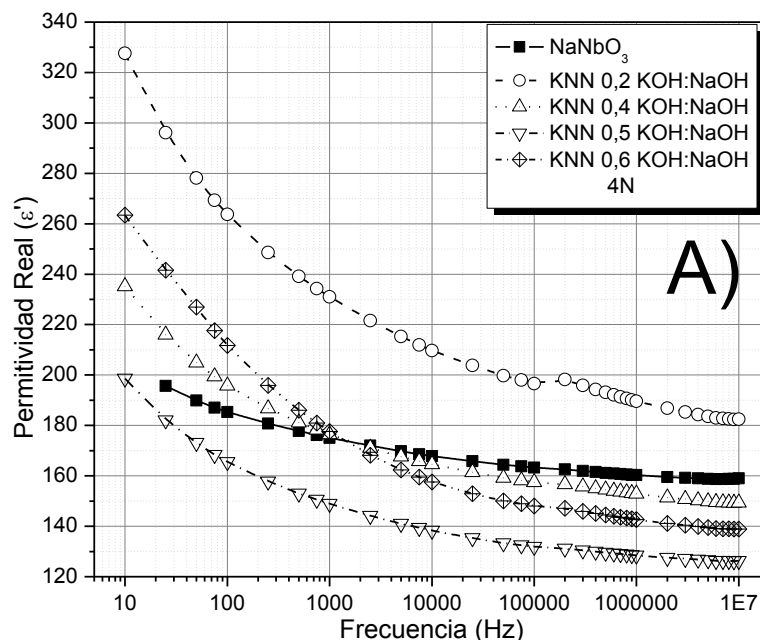
Figura 3.5. Imágenes de SEM de pastillas $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado con diferentes relaciones de KOH:NaOH. A) $NaNbO_3$; B) 0,2K/Na; C) 0,4K/Na; D) 0,5K/Na y E) 0,6K/Na.

3.5 Propiedades dieléctricas

La permitividad real y tangente de pérdidas en función de la frecuencia y de la relación KOH:NaOH se muestran en la Figura 3.6. En todos los casos, se

puede ver que a baja frecuencia la permitividad decrece drásticamente con la frecuencia debido a un proceso de relajación espacial, característica de los materiales policristalinos y sistemas con altas pérdidas σ_{ac} . No obstante, a diferencia de sistemas similares, no se aprecian de manera destacada procesos de relajación a alta frecuencia ($\sim 5\text{MHz}$) asociados a fenómenos de relajación bipolar, y los valores de permitividad real son muy inferiores a tales sistemas [30].

Debido a la porosidad de las muestras, no fue posible identificar una relación clara entre los valores de permitividad real y pérdidas y la relación KOH:NaOH. Como es de esperar, los sistemas más porosos en general presentaron pérdidas mayores y valores de permitividad menores.



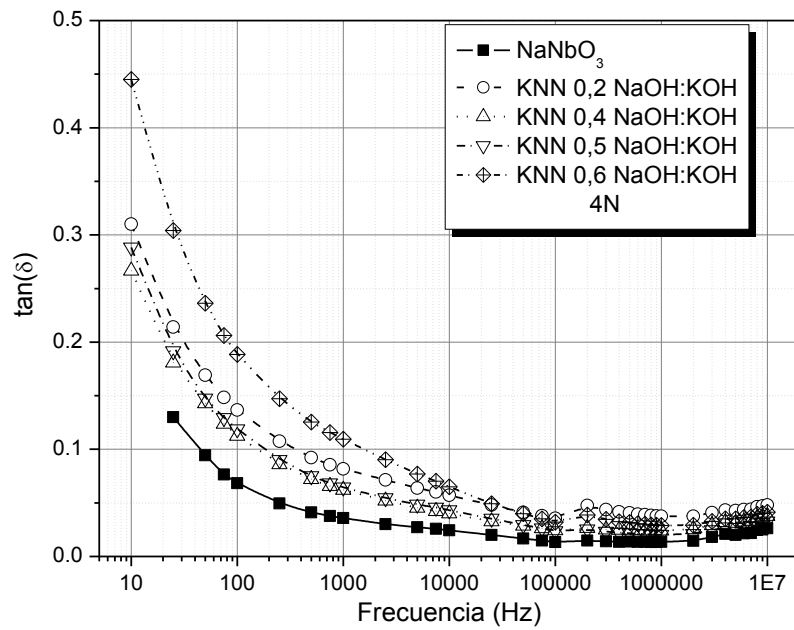


Figura 3.6. A) Permitividad real (ϵ') y **B)** tangente de pérdidas ($\tan\delta$) de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado con diferentes relaciones de KOH:NaOH.

3.6 Conclusiones parciales

- Es posible afirmar que se logró sintetizar por el método hidrotermal NaNbO_3 y $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$. Los patrones de difracción de rayos X indican que se obtuvieron composiciones ricas en sodio similares a los sistemas $\text{K}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$ y $\text{K}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{NbO}_3$. La concentración de K en la estructura aumentó con incrementos en la concentración de KOH.
- Los resultados de DRX y Raman indican que los sistemas conformados con altas concentraciones de KOH no presentan una fase rica en $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$. Esto sugiere la dificultad del potasio en entrar en la red para formar KNN.
- Las imágenes de SEM de los polvos revelan partículas aglomeradas, probablemente debido a un efecto de segunda nucleación. Dicha aglomeración puede ser una de las causas de la alta porosidad en las pastillas sinterizadas.
- Por último, la respuesta dieléctrica fue fuertemente influenciada por la porosidad. Registrando valores muy bajos de constante dieléctrica y una alta dependencia de la tangente de pérdidas con la frecuencia.



Capítulo IV: Efecto de la concentración de hidróxido total

Se analizó la influencia de la concentración de hidróxidos en la síntesis hidrotermal sobre las propiedades de los cerámicos KNN que fueron sintetizados en iguales condiciones de temperatura y presión que las muestras analizadas en el capítulo anterior. Se empleó la relación $\text{KOH}:\text{NaOH} = 0,6$ dado que presentó las mejores propiedades y la mayor concentración de potasio en muestras sinterizadas. Se sintetizaron los sistemas en normalidades 2, 6 y 8N. Se realizaron los mismos ensayos que se mostraron en el capítulo anterior. En todos los casos el objetivo fue el de determinar si estos sistemas pueden ser aplicados para los usos comunes de los materiales ferroeléctricos.

4.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 4.1 se observan los patrones de difracción del $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ obtenido empleando diferentes concentraciones de hidróxidos (2 a 8N). Se aprecia claramente que en el sistema sinterizado con normalidad 2N no se formó la fase perovskita tipo KNN, sino que se observa el patrón del Nb_2O_5 sin disolver debido a la baja concentración de OH^- en el medio de reacción. Esto puede deberse a que, a la temperatura de trabajo empleada, bajas concentraciones de KOH no logran disolver eficientemente el Nb_2O_5 para formar NbO_3^- o clusters del tipo $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{-8}$ [32]. Por otra parte, el resto de los patrones de difracción pueden asociarse con la estructura $\text{K}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{NbO}_3$, (JCPDS 074-2025) ya que tienen un alto grado de compatibilidad (82 al 83%).

Al analizar los picos existentes entre $44,75^\circ$ y $46,5^\circ 2\theta$, correspondientes a los planos (400) y (040) de la estructura monoclinica base, se visualiza que todos tienen estructuras cristalinas similares. También, se aprecia un desplazamiento a bajos ángulos entre los sistemas con normalidades 4 y 6, mientras que los sintetizados con 6 y 8N son muy similares. Esto puede indicar que mayores concentraciones de hidróxido facilitaron la incorporación de K en la red.

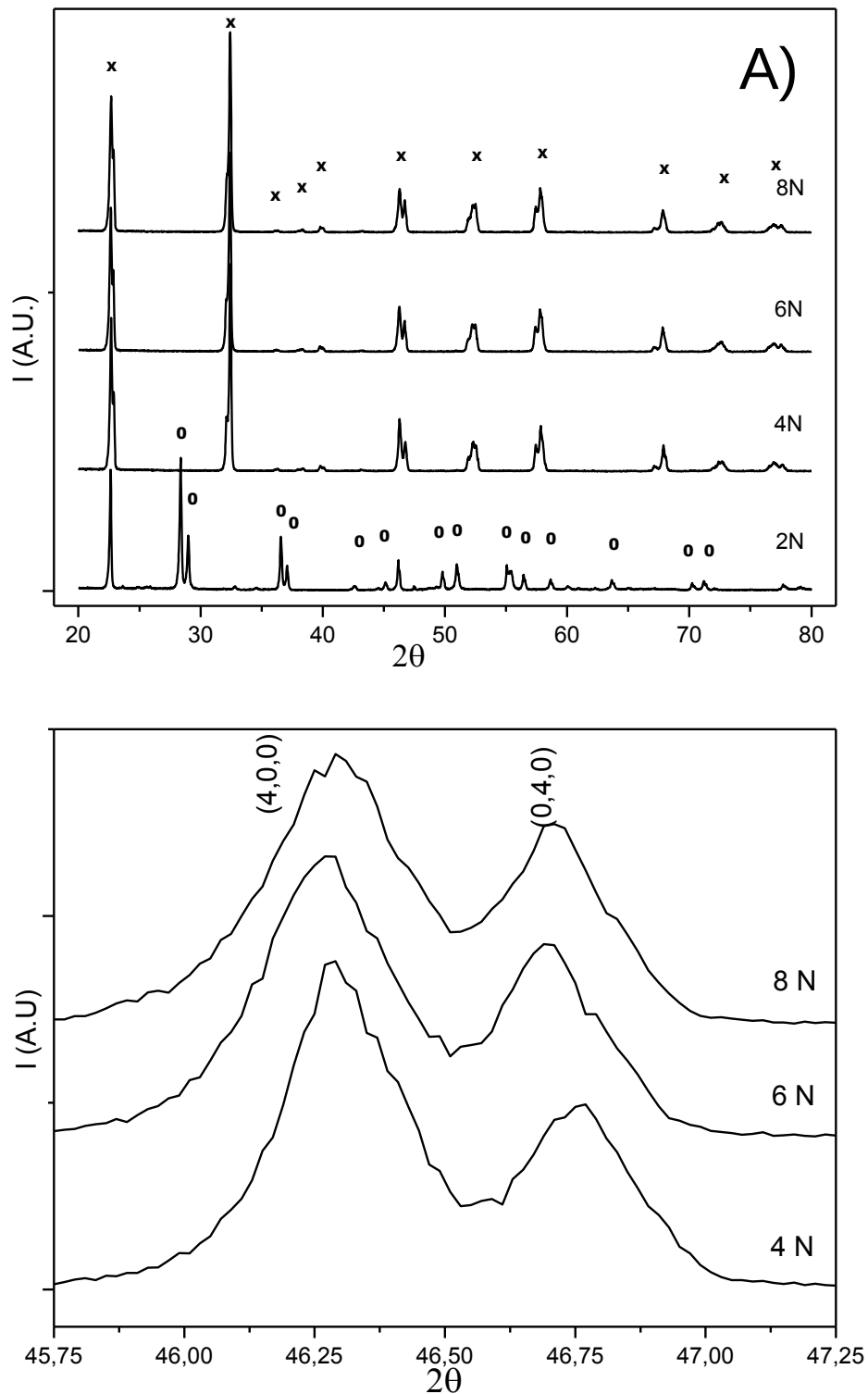


Figura 4.1. A) Patrón de difracción de rayos X del polvo sintetizado bajo diferentes normalidades; **B)** región de 45 a 47°2θ. **x** $K_xNa_{1-x}NbO_3$ monoclinico, **o** Nb_2O_5 .

4.2 Espectroscopía Raman

Las muestras se estudiaron por espectroscopía Raman con el fin de obtener información adicional relacionada con la estructura de los sistemas obtenidos con diferentes normalidades de hidróxido. En la Figura 4.2 se representa el espectro Raman de los sistemas en el intervalo de 100 a 900 cm^{-1} . El espectro obtenido para el sistema sintetizado en normalidad 2N confirma que no se formó la estructura cristalina esperada [37], mientras que los demás espectros coinciden con $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$. Por otra parte, en los sistemas sintetizados con las normalidades más altas se observan las cuatro bandas de vibración principales características del KNN y asociadas al octaedro NbO_6 . Estas se localizan aproximadamente a 250, 560, 615 y 860 cm^{-1} y se las identifica como ν_5 , ν_2 , ν_1 y $\nu_1+\nu_5$, respectivamente [38]. Como se dijo anteriormente, el modo de vibración de mayor interés es el $A_{1g}(\nu_1)$ por ser el modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro [34].

En la Figura 2b se representa la variación del desplazamiento Raman del modo vibracional ν_1 en función de la normalidad con que fue sintetizado cada sistema. Se puede observar que entre las diferentes normalidades no hay un cambio significativo en la intensidad de los picos en ν_1 , esto refleja la distancia entre los cationes de Nb^{+5} y los oxígenos coordinados; en estos sistemas la fuerza de enlace es la misma. A partir de ello se deduce que la fuerza de enlace es independiente de la normalidad con la que el sistema fue sintetizado, aunque según lo analizado en el capítulo anterior sí depende de la concentración de potasio en la solución.

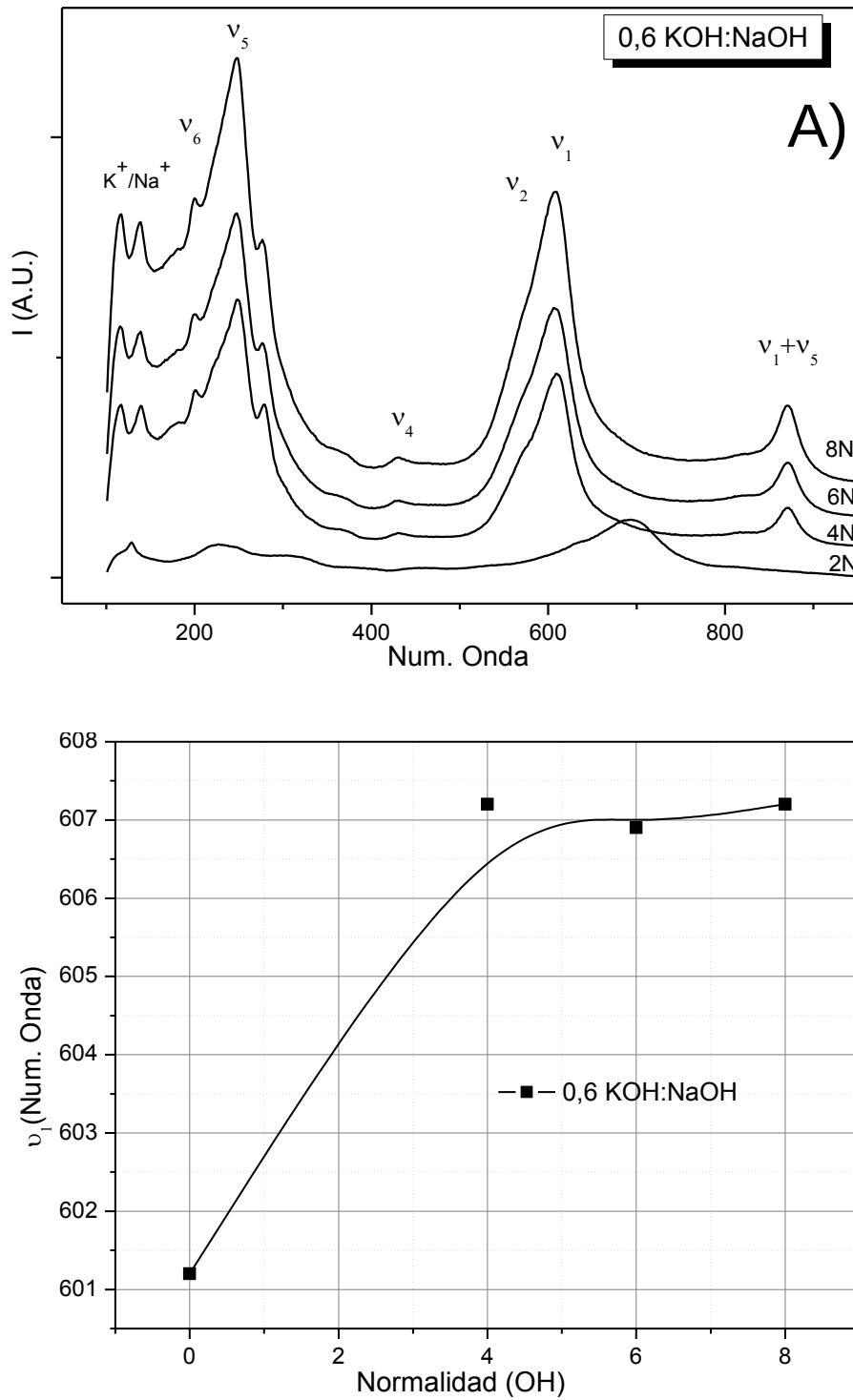


Figura 4.2. (A) Espectros Raman para $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado con diferentes normalidades de hidróxidos KOH y NaOH, y (B) variación del modo vibracional v_1 en función de la normalidad.

4.3 Fluorescencia de rayos X

En la Figura 4.3 se representan los valores de concentración en peso (wt%) de potasio y sodio del polvo obtenido luego de las diferentes síntesis. Se aprecia un incremento en la concentración de potasio a medida que aumenta la normalidad total de OH^- .

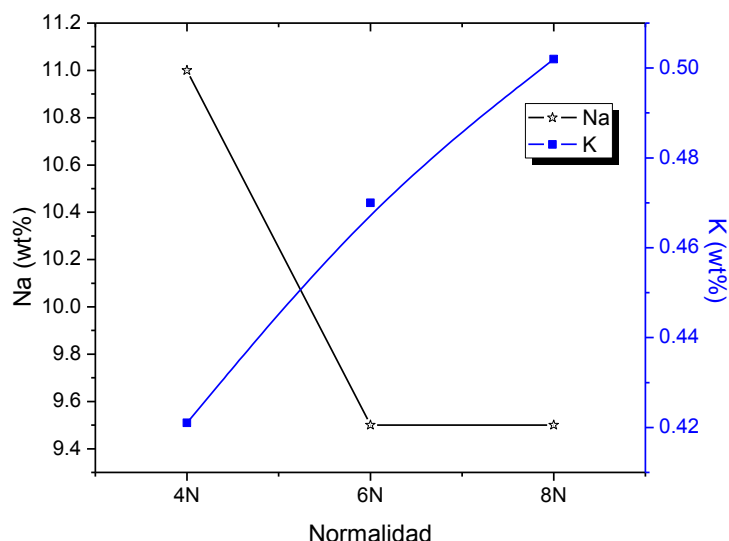


Figura 4.3. Concentración de K y Na en muestras sintetizadas con diferentes normalidades OH^- .

4.4 Porosidad y Microscopia Electrónica de Barrido

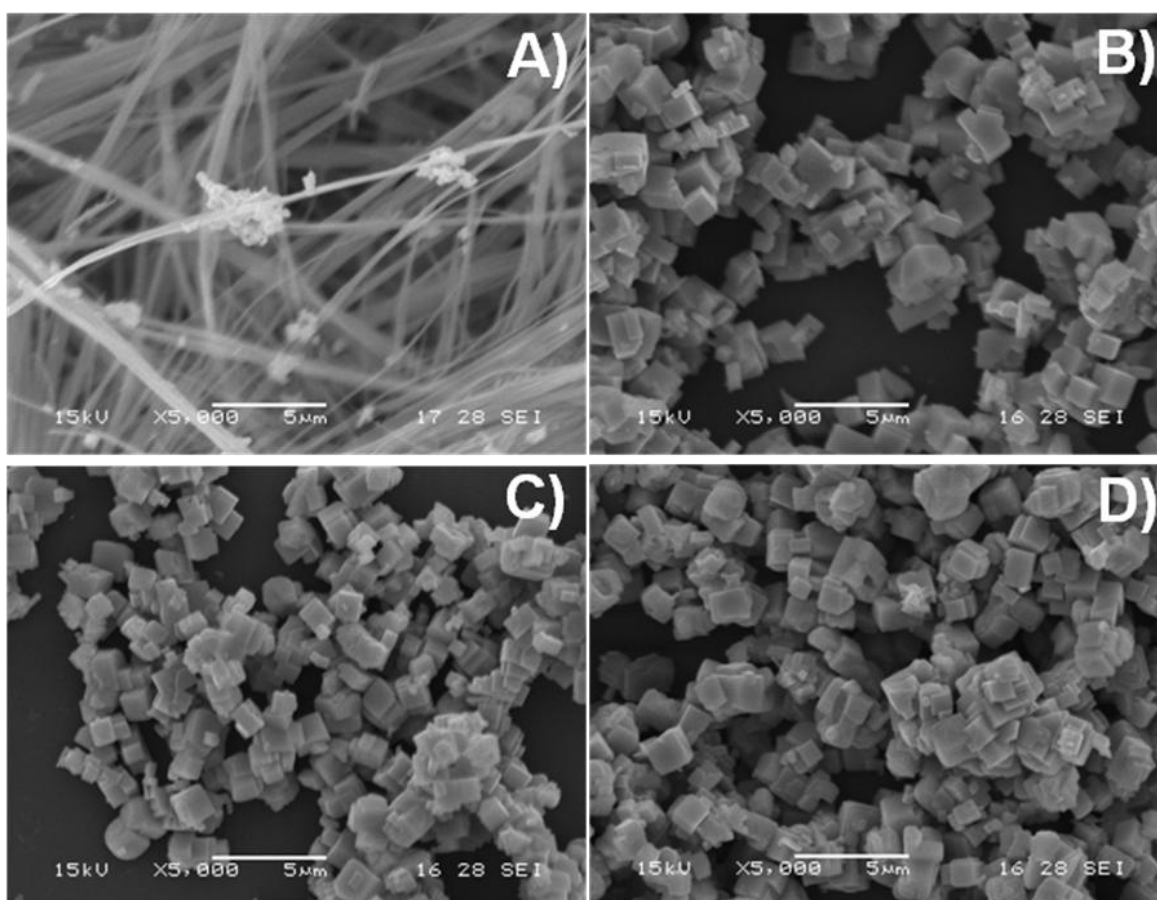
En la Tabla 4.1 se representan los valores de densidad y porosidad de las pastillas de $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ sinterizadas a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y 1125°C durante 2h en aire. A medida que aumentó la normalidad se redujo la porosidad de las muestras y los sistemas conformados en soluciones 8N presentaron una porosidad aceptable.

En la Figura 4.4 se muestran las imágenes de SEM de los polvos obtenidos por reacción hidrotermal. En los sistemas sintetizados con una concentración de OH^- 2N se observan fibras continuas uniformes con algunas pequeñas partículas adheridas a su superficie. En el resto de las muestras se aprecian partículas pequeñas ($<1\mu\text{m}$), de forma cúbica y muy aglomeradas. Lo cual es similar a lo discutido en el capítulo anterior.

Tabla 4.1. Valores de densidad y porosidad de muestras de $K_xNa_{1-x}NbO_3$.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	Porosidad (%)
4N	$3,95 \pm 0,01$	$14,25 \pm 2,13$
6N	$4,23 \pm 0,09$	$6,56 \pm 2,36$
8N	$4,33 \pm 0,06$	$4,24 \pm 1,31$

Densidad teórica del $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$: $4,51\text{g/cm}^3$.

**Figura 4.4.** Imágenes de SEM de muestras sintetizadas con diferentes normalidades de hidróxido. A) 2N; B) 4N; C) 6N; D) 8N.

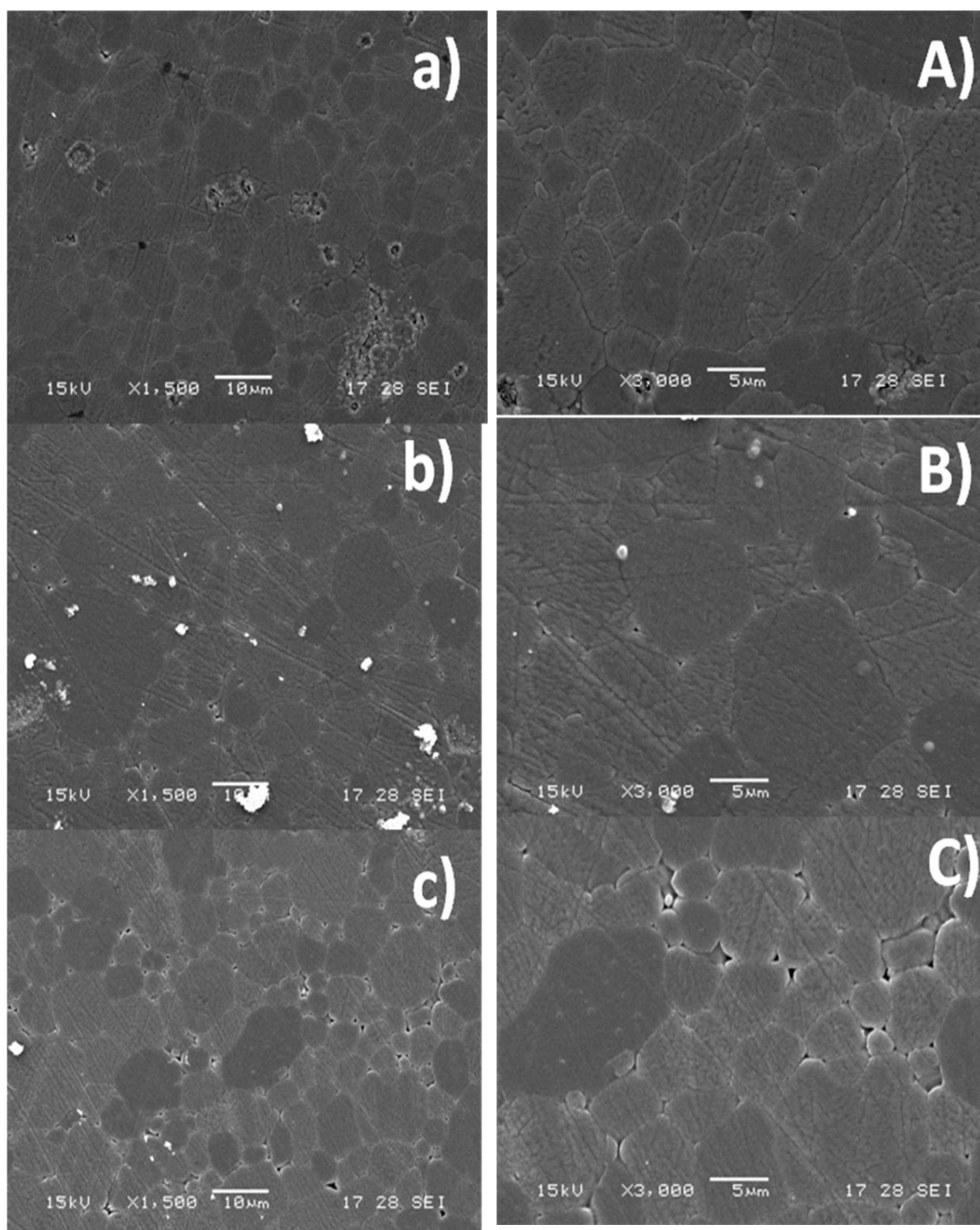


Figura 4.5. Imágenes de SEM con diferentes magnificaciones de pastillas de sinterizadas a partir de polvos obtenidos con diferentes normalidades de hidróxido: a y A) 4N; b y B) 6N; y c y C) 8N.

Finalmente, en la Figura 4.5 se muestran micrografías de las pastillas sinterizadas de los sistemas KNN con distintas normalidades. Se observan



granos de 3 a 6 μm y bordes de grano bien definidos. En algunos casos se observa porosidad intergranular ubicada en puntos triples y bordes de grano. Probablemente, el tratamiento térmico no fue lo suficientemente prolongado como para permitir la eliminación completa de los poros.

4.5 Propiedades dieléctricas

La permitividad real y la tangente de pérdidas en función de la frecuencia y de la normalidad con la que se sintetizó el KNN se muestra en la Figura 4.6. En general se puede ver que a baja frecuencia las pérdidas decrecen con la frecuencia debido a un proceso de relajación espacial, característica de los materiales policristalinos y sistemas con altas pérdidas σ_{ac} . En ningún caso se aprecian procesos de relajación a alta frecuencia ($\sim 5\text{MHz}$) asociados con un fenómeno de relajación dipolar y los valores de permitividad real son muy inferiores a tales sistemas [30].

Se observa que a partir de 100kHz la permitividad real aumenta a medida que se incrementa la normalidad. En forma equivalente, las pérdidas también se reducen a medida que aumenta la normalidad. Este fenómeno se puede justificar por la menor porosidad que presentan las muestras sintetizadas en soluciones 8N en OH^- . Asimismo, los sistemas obtenidos en soluciones 4N registran una dependencia más marcada con la frecuencia, probablemente por efectos de la porosidad.

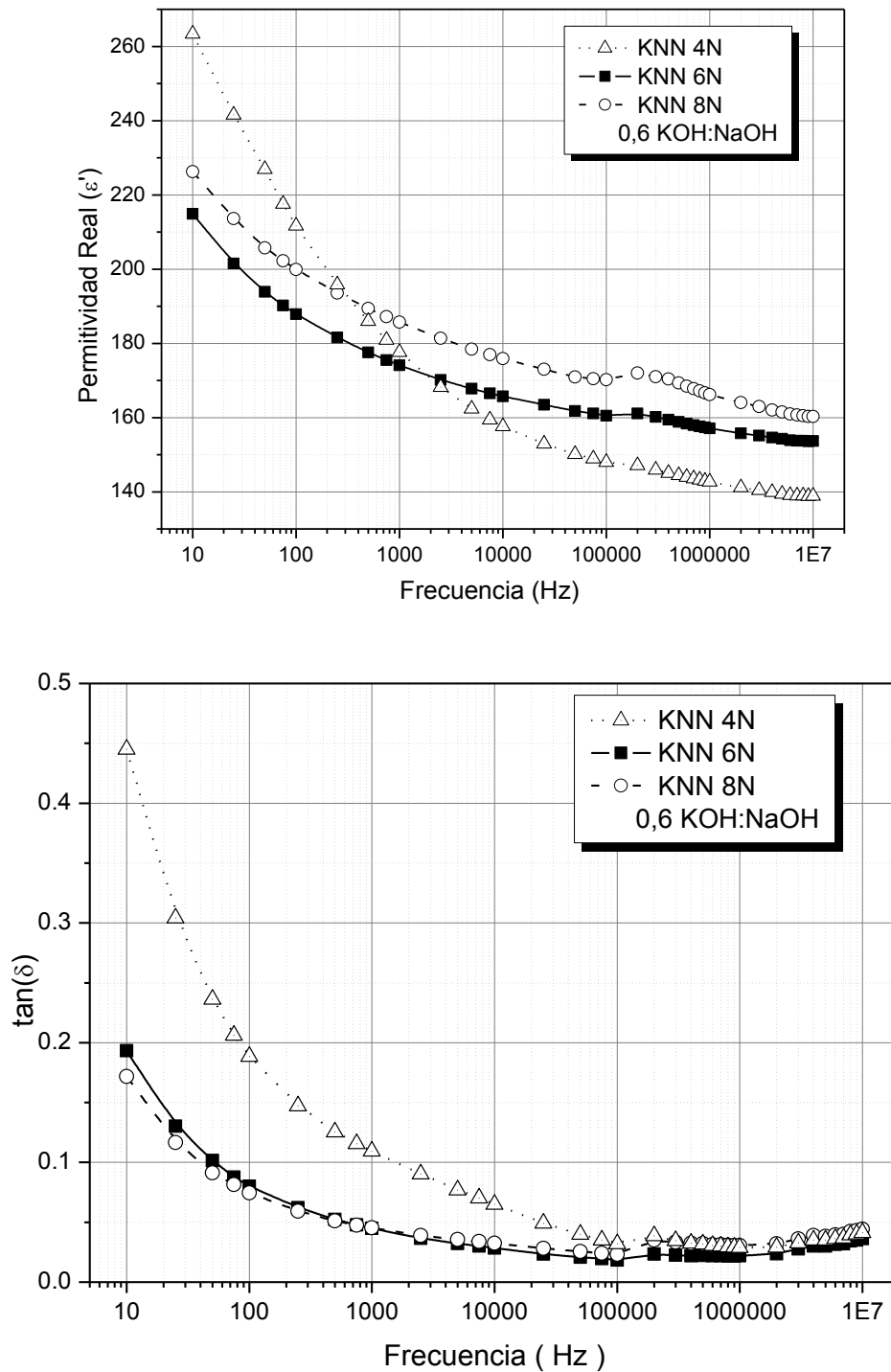


Figura 4.6. Espectroscopía de impedancia de muestras sinterizadas a partir de polvos sintetizados con diferentes normalidades de hidróxido (4, 6 y 8N).

4.6 Curvas de Histéresis

Las muestras de sinterizadas conformadas a partir de polvos obtenidos de soluciones 6 y 8N fueron analizadas bajo la aplicación de un campo

eléctrico variable a partir del cual fue posible confirmar su comportamiento ferroeléctrico. En la Figura 4.6 se muestra el ciclo de histéresis de polarización en función de un campo eléctrico variable de $E_p = 40\text{kV/cm}$ a 50Hz y temperatura ambiente. Se puede observar que los sistemas presentan valores de polarización remanente (P_r) de 2,2 y $2,5\mu\text{C/cm}^2$ para 6 y 8N, respectivamente. Por otra parte, el campo eléctrico coercitivo (E_c) y la polarización de saturación (P_s) fueron prácticamente iguales en ambos casos ($17,9\text{kV/cm}$ y $5,6\mu\text{C/cm}^2$). Lo cual es coherente con los resultados de impedancia y microscopía, dado que ambos sistemas registraron valores similares de permitividad y tamaño de partículas.

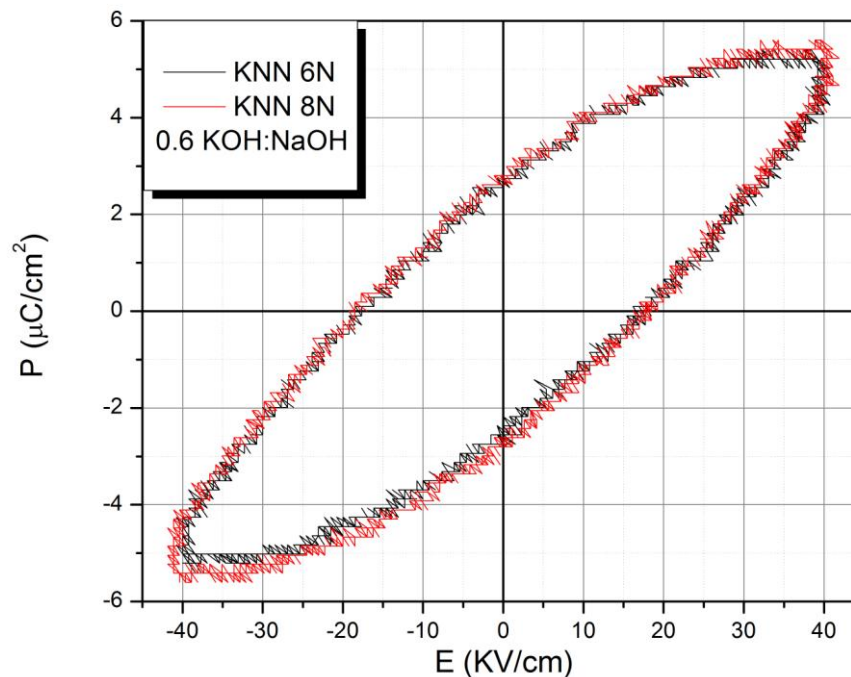


Figura 4.6. Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de muestras sinterizadas obtenidas a partir de polvos 6 y 8N. Condiciones de medición: campo eléctrico variable a 40kV/cm y frecuencia de 50Hz.

4.7 Conclusiones parciales

- El incremento de la concentración de hidróxido implicó un aumento en la concentración de potasio en la estructura de $K_xNa_{1-x}NbO_3$.
- Los resultados de DRX y Raman indican que los materiales obtenidos a partir de normalidades bajas (2 y 4N) no presentan una fase rica en $K_xNa_{1-x}NbO_3$. Lo que implica que existe una concentración crítica de hidróxido, a la temperatura de trabajo empleada, que disuelve eficientemente el Nb_2O_5 .
- Las imágenes de SEM revelan partículas aglomeradas, lo que implica que el incremento en la concentración de hidróxido no evita la segunda nucleación. No obstante, se registraron valores de porosidad aceptables.
- Se puede afirmar que los sistemas obtenidos a partir de soluciones 8N fueron los que registraron los valores mas bajos de porosidad y mejor comportamiento dieléctrico. Al mismo tiempo, en análisis cualitativo por fluorescencia de rayos X reveló que poseen la mayor proporción de potasio en relación con los otros sistemas.
- Los valores de constante dieléctrica y perdida mejoraron sensiblemente en los sistemas conformados en soluciones 6 y 8N. Probablemente debido a la reducción de la porosidad.
- Los sistemas sintetizados con normalidades de OH^- 6 y 8, a su vez con mayor contenido de K, mostraron comportamiento ferroeléctrico.



Capítulo V: Efecto de los aditivos

Se estudió el efecto de diferentes aditivos (Bromuro de cetiltrimetilamonio, hexametilentetraamina y Triton X-100) sobre las características de partículas y polvos sintetizados en soluciones $\text{KOH}:\text{NaOH} = 0,6$ (8N) y bajo las mismas condiciones de temperatura y presión que en el capítulo anterior, así como sobre las propiedades finales de los cerámicos KNN. Tales condiciones fueron escogidas en virtud de la concentración de potasio, valores de densidad y la buena respuesta eléctrica de las muestras sinterizadas. Se realizaron los mismos ensayos que se mostraron en los capítulos III y IV. Estos aditivos tensioactivos se utilizaron para disminuir la aglomeración y para modificar la superficie o morfología de las partículas con el fin de mejorar la densidad de las muestras luego del sinterizado. En todos los casos, el enfoque de los ensayos se orientó a determinar si estos sistemas pueden ser aplicados para los usos comunes de los ferroeléctricos.

5.1 Difracción de rayos X

En la Figura 5.1 se observan los patrones de difracción de rayos X de los polvos sintetizados sin aditivos y con aditivos (ver concentraciones en Capítulo II). Se observa que los sistemas con aditivos coinciden con los patrones de difracción del $\text{K}_{0,10}\text{Na}_{0,90}\text{NbO}_3$ (JCPDS 74-2025) en un 90% y del $\text{K}_{0,65}\text{Na}_{0,35}\text{NbO}_3$ (JCPDS 77-0038) en un 21%.

Al analizar los picos existentes entre $44,75^\circ$ y $46,5^\circ 2\theta$ correspondientes a los planos (400) y (040) de la estructura monoclinica del $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, se observan diferencias entre los sistemas con aditivos respecto del producto obtenido sin aditivos. Esto se visualiza fundamentalmente en los sistemas con CTAB y HMTA, mientras que con el Triton se observa fundamentalmente un ligero corrimiento en el pico a $46,3^\circ 2\theta$. El cambio en la forma de los picos puede sugerir la existencia de más de una fase de $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, probablemente $\text{K}_{0,10}\text{Na}_{0,90}\text{NbO}_3$ y/o $\text{K}_{0,65}\text{Na}_{0,35}\text{NbO}_3$.

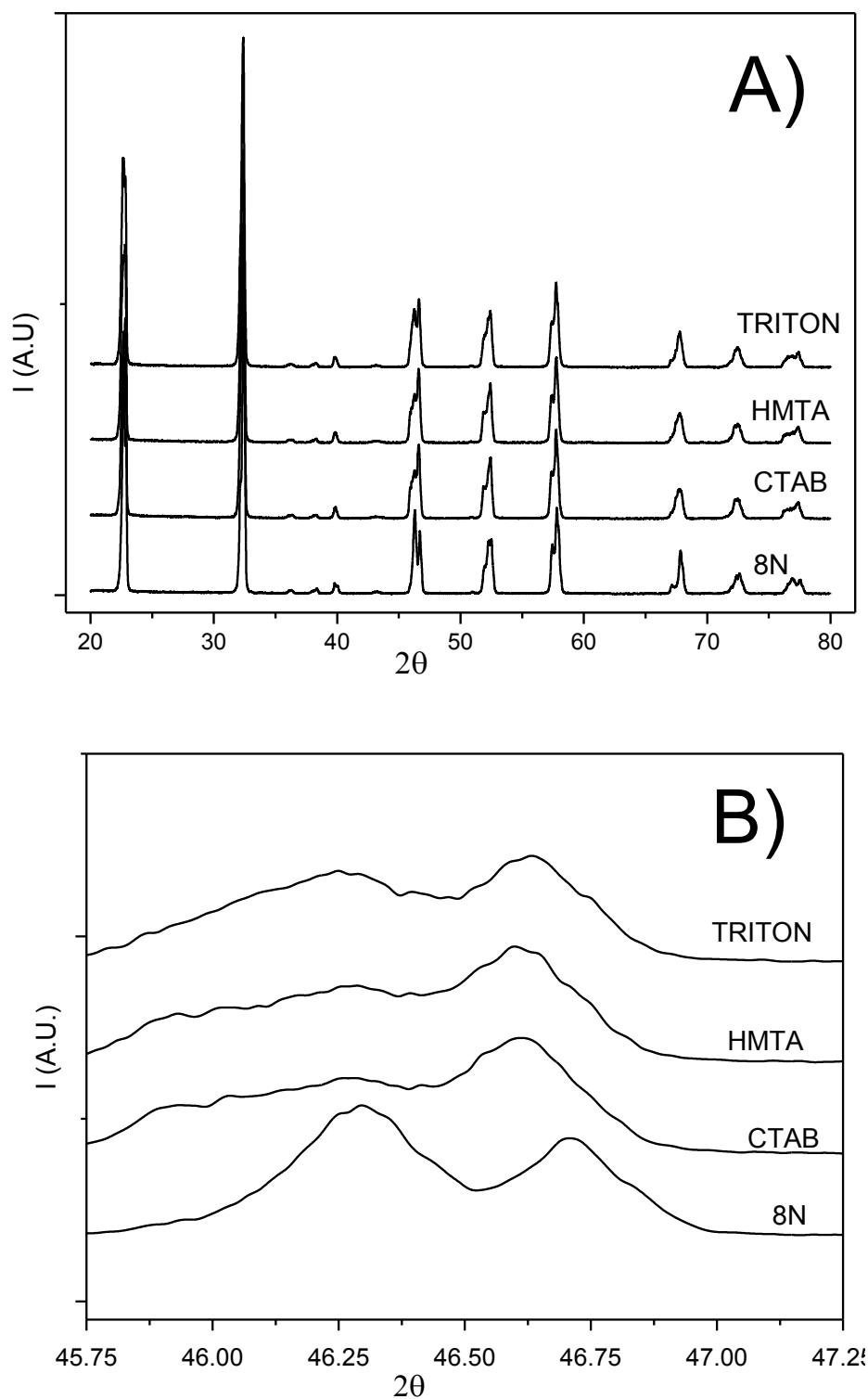
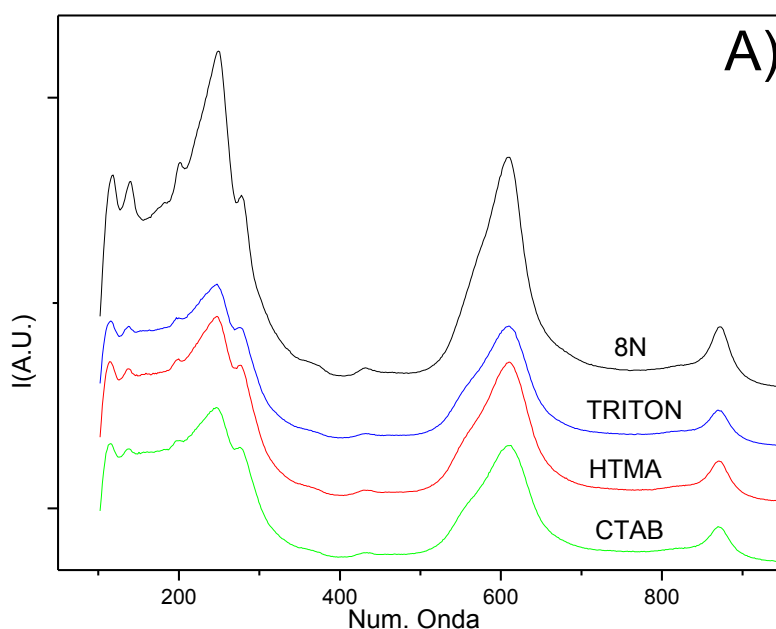


Figura 4.1. A) Patrón de difracción de rayos X del polvo sintetizado sin (8N) y con distintos aditivos; **B)** ampliación del espectro de 45° a $47^\circ 2\theta$.

5.2 Espectroscopía Raman

A fin de obtener información adicional relacionada con la estructura de los polvos sintetizados con los distintos aditivos se registraron los espectros Raman de las muestras a temperatura ambiente en el rango de 100 a 900cm^{-1} (Figura 5.2). En los 4 sistemas se observan las cuatro bandas de vibración principales características del KNN (250 , 560 , 615 y 860cm^{-1}) identificadas como ν_5 , ν_2 , ν_1 y $\nu_1+\nu_5$, respectivamente. Las bandas a números de onda por encima de 160cm^{-1} tienen origen en los modos de vibración de los octaedros NbO_6 , mientras que las bandas por debajo de 160cm^{-1} son debidas a los modos translacionales de los iones K^+ y Na^+ . [38]



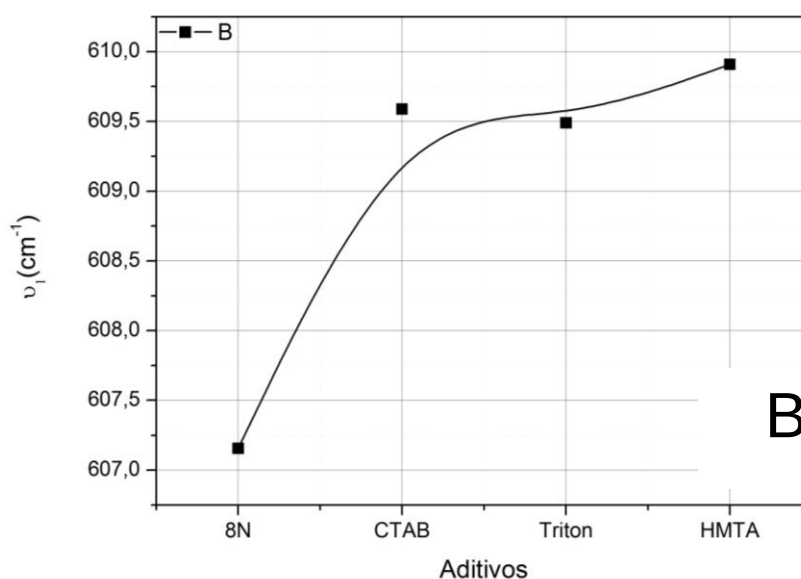


Figura 5.2. (A) Espectros Raman para polvos sin (8N) y con los aditivos; **(B)** variación del desplazamiento del modo ν_1 en función de los aditivos.

Los espectros de los sistemas con aditivos presentan menor intensidad en los picos principales y tienen mayor similitud con los espectros del $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ de estructura romboédrica. El incremento en el ancho de las bandas puede deberse a una disminución en el tamaño de las partículas. En lo que respecta al modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$, en la Figura 5.2b se observa que en los sistemas con aditivos muestran un corrimiento significativo en comparación con el sistema sin aditivos. Este desplazamiento puede adjudicarse a cambios en la simetría (pequeñas distorsiones en los octaedros NbO_6) y estructura cristalina asociados a su vez con la disminución en el tamaño de las partículas.[38] El corrimiento de la banda ν_1 a números de onda mayores indica que disminuye la longitud y aumenta la fuerza del enlace Nb-O. A partir de esta información y los patrones de difracción de rayos X se puede decir que los aditivos empleados favorecen la incorporación de K en la estructura del $K_xNa_{1-x}NbO_3$. Por otro lado, la banda en 860cm^{-1} , ausente en los espectros de $NaNbO_3$, indica la entrada de K en la red.[38,39]

5.3 Fluorescencia de rayos X

En la Figura 5.3 se presentan los valores de concentración en peso (wt%) de potasio en los polvos sintetizados. Se aprecia que la adición de los

surfactantes incrementó la concentración de K en el sistema KNN. Los valores mas altos de K se obtienen con la adición de Triton X-100 y equivalen a 0,94%wt. A partir de los resultados obtenidos en los Capítulos III y IV podemos suponer que los sistemas con mayor concentración de potasio tendrán las mejores propiedades dieléctricas.

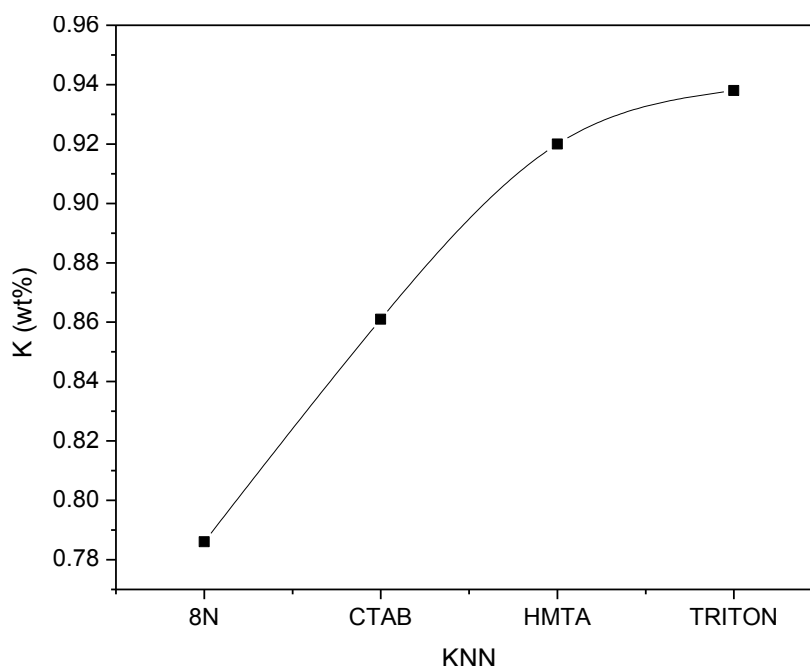


Figura 5.3. Concentración de potasio en $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado con diferentes aditivos tensioactivos.

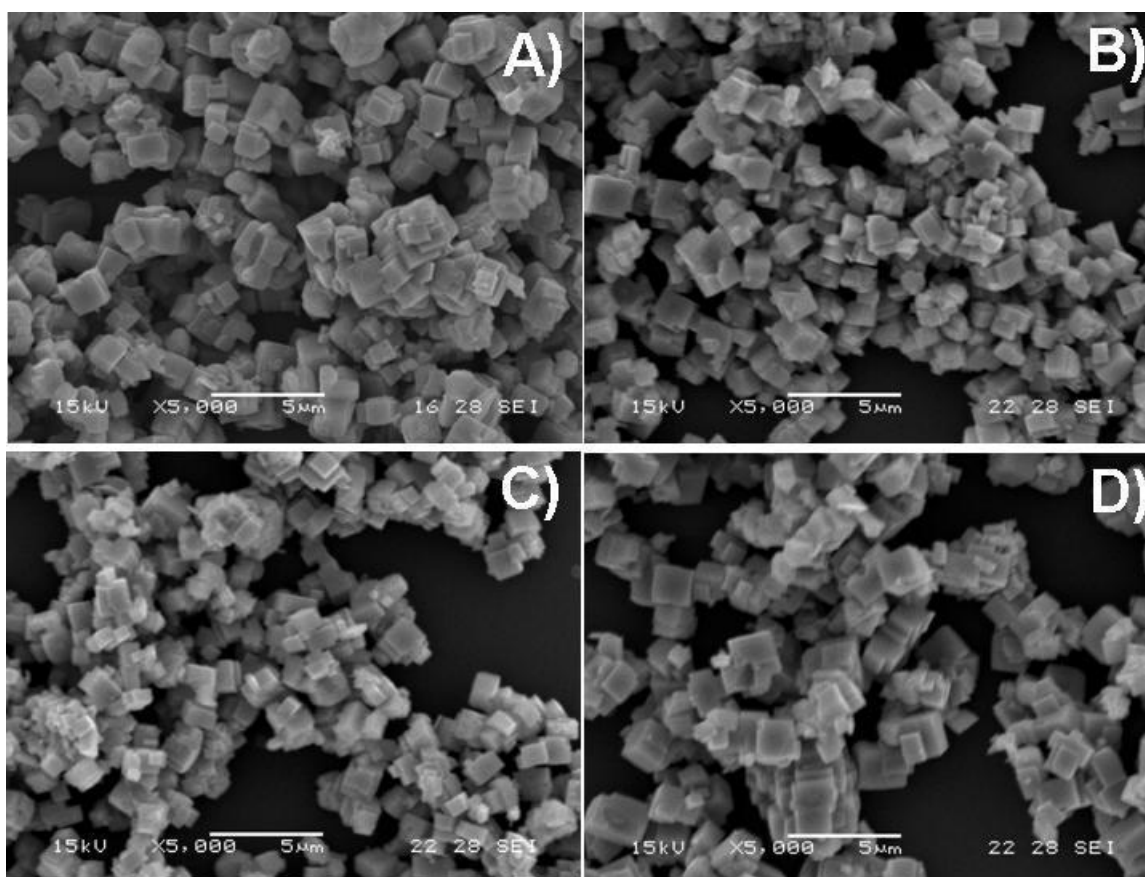
5.4 Porosidad y Microscopia Electrónica de Barrido

En la Tabla 5.1 se representan los valores de densidad y porosidad de las pastillas de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sinterizadas preparadas a partir de polvos sintetizados con diferentes aditivos. A excepción de la pastilla con Triton que mostró una disminución de la densidad y una porosidad superior al 6%, la densidad de las patillas no sufrió cambios significativos con respecto a las pastillas sin aditivos. Todas estas muestras tienen densidades por debajo del valor teórico de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ ($4,51g/cm^3$) pero no obstante, son índices aceptables de densidad.

Tabla 4.1. Valores de densidad y porosidad de muestras de $K_xNa_{1-x}NbO_3$.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	Porosidad (%)
8N	$4,33 \pm 0,05$	$4,24 \pm 1,31$
Triton	$4,23 \pm 0,02$	$6,50 \pm 0,52$
CTAB	$4,30 \pm 0,01$	$4,82 \pm 0,14$
HMTA	$4,29 \pm 0,02$	$5,13 \pm 0,55$

Densidad Teórica del $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ $4,51g/cm^3$.

**Figura 5.4.** Imágenes de SEM de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado a 8N con diferentes aditivos surfactantes A) sin aditivos, B) CTAB, C) Triton, D) HMTA.

En la Figura 5.4 se presentan las imágenes de los polvos del KNN obtenido con y sin tensioactivos. Al igual que en los casos anteriores, se observan partículas pequeñas ($<1\mu m$), de forma cúbica y aglomeradas. Los

sistemas sintetizados con CTAB y Triton X-100 mostraron los tamaños de partículas menores. En general, no se observan efectos tan notorios de segunda nucleación en los sistemas con aditivos, pero sí se observan aglomerados de partículas pequeñas.

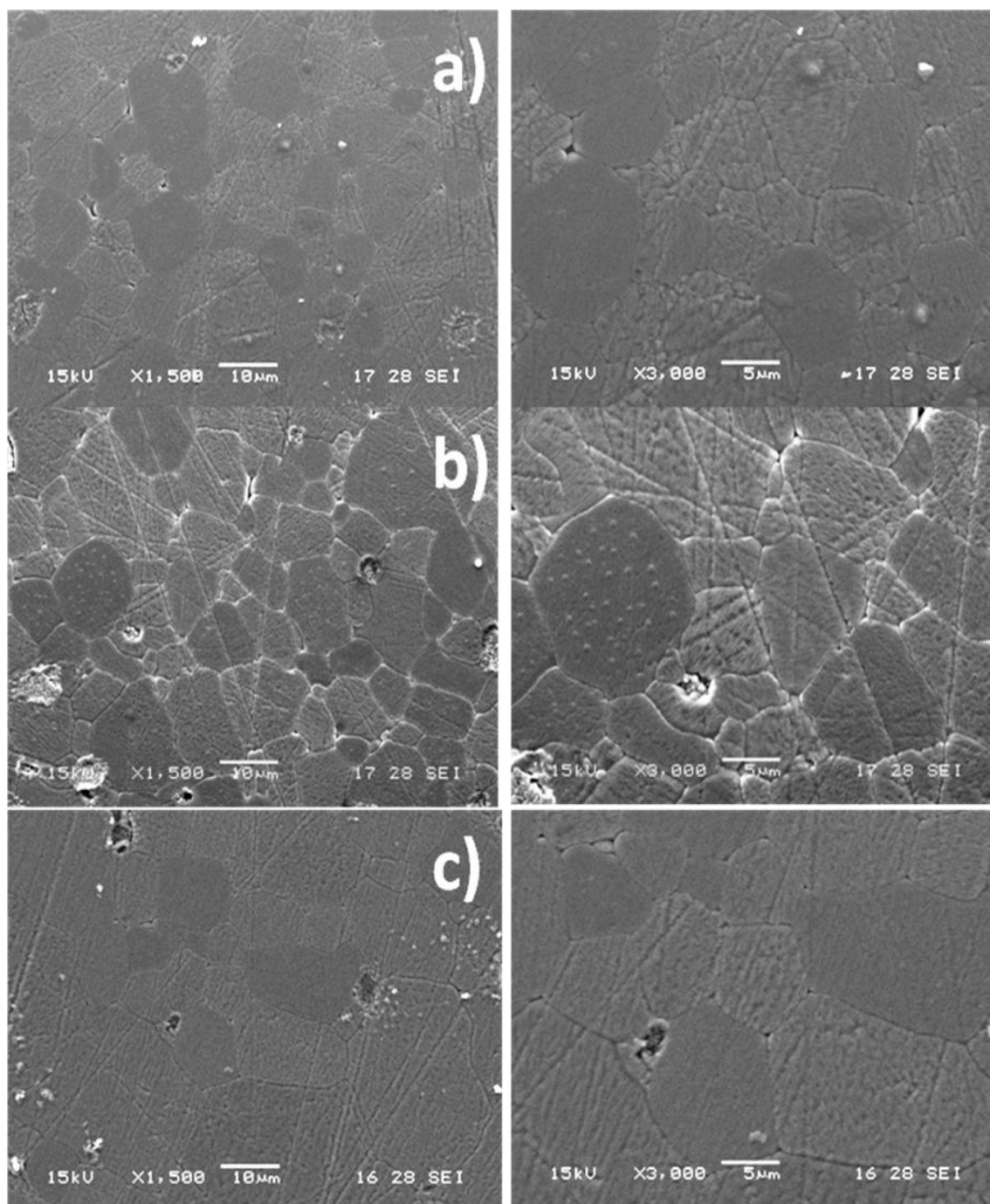


Figura 5.5. Imágenes de SEM con diferentes magnificaciones de pastillas sinterizadas de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ sintetizado con diferentes tensioactivos: a) CTAB, b) HMTA, c) Triton X-100.

Finalmente, en la Figura 5.5 se presentan las imágenes de las pastillas pulidas y sinterizadas a 1125°C del KNN sintetizado con y sin aditivos. En los sistemas con CTAB y HMTA se observan granos menores que los que se encuentran en las pastillas del sistema con Triton. En todos los casos hay porosidad intergranular, principalmente en los puntos triples. En la imagen de la Figura 5.6 se pueden observar con mas detalle los defectos del sistema KNN con Triton X-100, lo que es coherente con los resultados de porosidad.

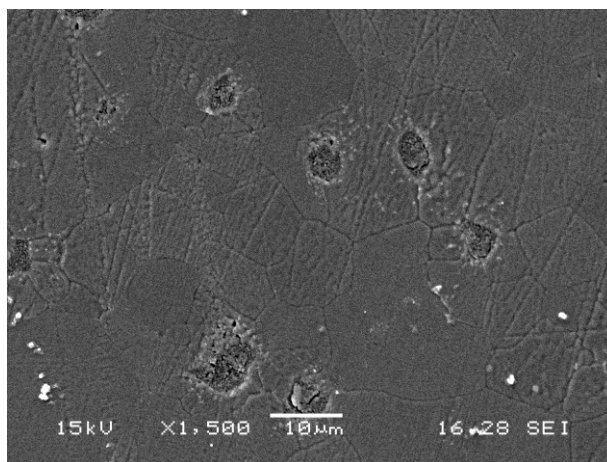


Figura 5.6. Imagen de SEM de una pastilla sinterizada de KNN preparada a partir del polvo sintetizado con Triton X-100.

5.5 Propiedades dieléctricas

La permitividad real y la tangente de pérdidas en función de la frecuencia y los aditivos se muestran en la Figura 5.7. En todos los casos, se aprecia que a baja frecuencia las pérdidas decrecen drásticamente con la frecuencia debido a un proceso de relajación espacial, característico de los materiales policristalinos y sistemas con altas pérdidas σ_{ac} . No obstante, a diferencia de los sistemas sin aditivos los valores de permitividad real son muy superiores a los de los sistemas sin aditivos, e incluso similares a los del $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ [40], sin visualizarse grandes diferencias entre los diferentes aditivos.

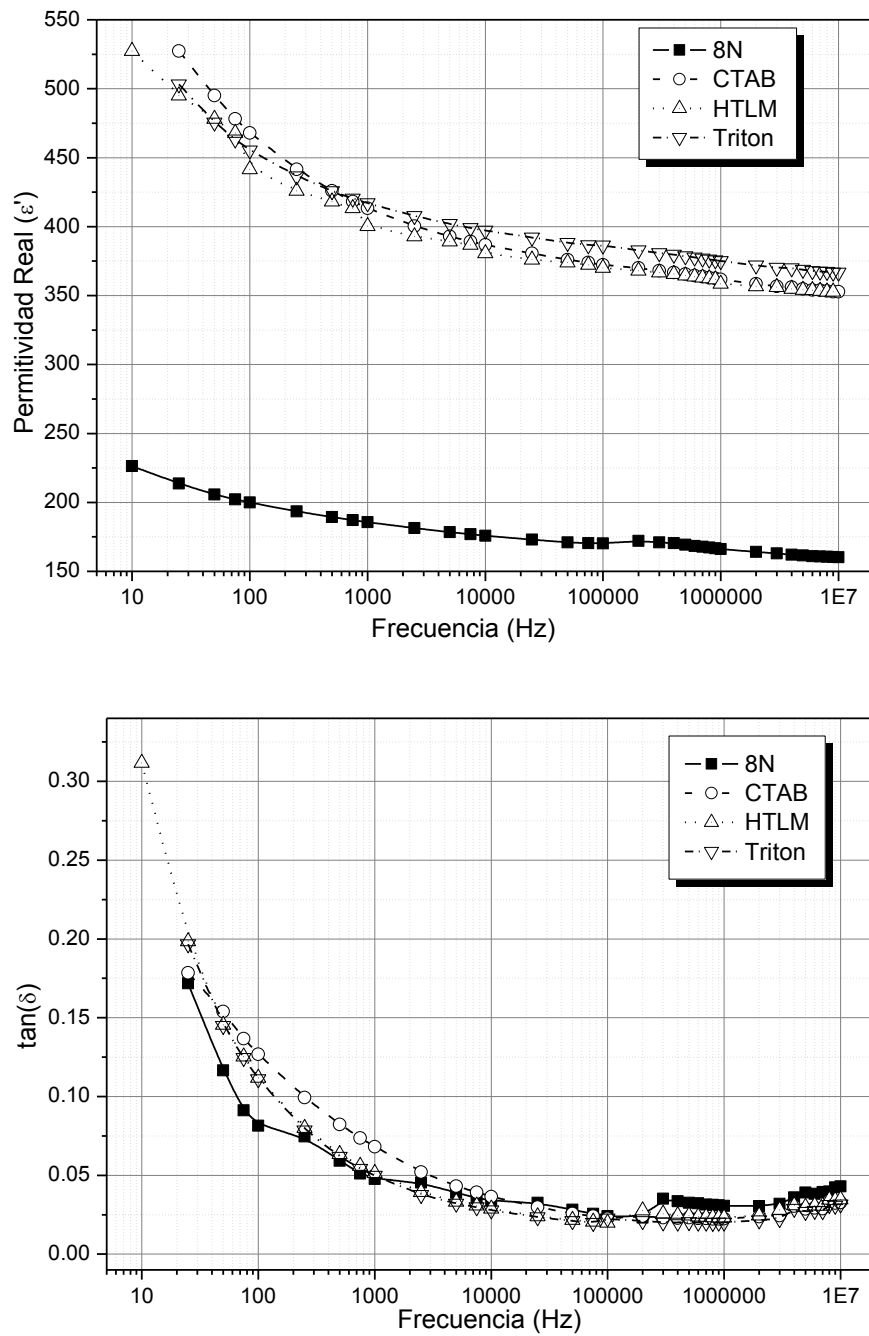


Figura 4.7. Espectroscopía de impedancia de pastillas sinterizadas de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ preparadas a partir de polvos sintetizados sin (8N) y con diferentes aditivos.



5.6 Conclusiones Parciales

- La concentración en masa de potasio se incrementó hasta en un 50% al modificar la síntesis de KNN con aditivos tensioactivos.
- Los aditivos tuvieron un efecto sobresaliente sobre la permitividad ya que el valor logró incrementarse en un 230% con respecto al sistema KNN sin aditivos.
- La porosidad registró valores aceptables. Puede disminuirse aún más si se obtienen partículas sin aglomerar o mediante una mejora en el proceso de prensado y/o sinterizado de las pastillas.
- De acuerdo con los patrones de difracción de rayos X, la cantidad de potasio presente en los sistemas con aditivos es mayor al 10%. La mayor concentración de potasio se obtiene en relación $\text{KOH}:\text{NaOH} = 0,6$ en normalidad 8N con Triton X-100.
- Lamentablemente no pudieron ser determinadas las curvas de histéresis de estos sistemas. No obstante, los altos valores de constante dieléctrica revelan la existencia de un comportamiento ferroeléctrico fuerte.

Capítulo VI: Conclusiones

A partir de los estudios desarrollados sobre sistemas $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN) sintetizados por reacción hidrotermal es posible concluir lo siguiente.

- Se sintetizaron por el método hidrotermal $NaNbO_3$ y $K_xNa_{1-x}NbO_3$. La concentración de potasio dependió fuertemente de las condiciones experimentales (relación de hidróxidos, normalidad, uso de tensioactivos). No obstante, no fue posible alcanzar una fase $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$.
- En todos los casos la porosidad tuvo una gran influencia en la calidad de las muestras. Reduciendo las propiedades eléctricas y limitando la caracterización ferroeléctrica.
- Relaciones KOH:NaOH equivalentes a 0,6 fueron las que registraron los valores mas altos de potasio en la red de KNN. Bajas relaciones de KHO:NaOH formaron una fase rica en $K_{0,02}Na_{0,98}NbO_3$, mientras que relaciones de 0,6 favorecieron la formación de $K_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$. La concentración de hidróxido total de 8N fue la que llevó a los más altos valores de densidad y concentración de potasio.
- Todos los modificadores de superficie tuvieron un efecto favorable en la incorporación de potasio a la red de KNN. Esto fue evidenciado a través de los valores de fluorescencia y en las propiedades dieléctricas que experimentaron un aumento muy importante en sus valores. En este sentido, los valores de constante dieléctrica y pérdidas fueron equivalentes a los reportados por otros autores en sistemas $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$.



Anexo A: Efecto de la temperatura

Adicionalmente a las pruebas citadas en los capítulos anteriores, en las que se estudiaron los efectos de las variables relacionadas con la composición de los sistemas y concentraciones de los hidróxidos, con el objeto de economizar energía en el proceso de síntesis, en este apartado se estudió la síntesis de KNN a una temperatura inferior.

Las condiciones experimentales para la síntesis hidrotermal fueron: Relación KOH:NaOH = 0,6; 2g Nb₂O₅; 100ml de H₂O; tiempo de síntesis de 3h (condiciones capítulo I) y temperatura de síntesis 150°C.

Resultados DRX

En la Figura A, se aprecia el patrón de difracción de rayos X resultante de este sistema sintetizado a baja temperatura comparado con otros sistemas que resultaron característicos en las 3 etapas experimentales analizadas en los capítulos III a IV:

- 0,6K 4N 190°C (capítulo III)
- 0,6K 8N 190°C (capítulo IV)

La gráfica comparativa (Figura A.1) muestra una gran diferencia en los difractogramas del sistema obtenido a baja temperatura contra los de los sistemas que se sintetizaron a 190°C. En base a las características del pico de difracción entre 46° y 46,4°2θ, prácticamente no se visualiza una fase rica en KNN, observándose la presencia de fases secundarias. En la ampliación de este pico (Figura A.2), característico de una estructura monoclinica, se observan cambios significativos respecto de los otros dos sistemas sintetizados a 190°C. Esto implica un cambio importante en la fase cristalina estabilizada.

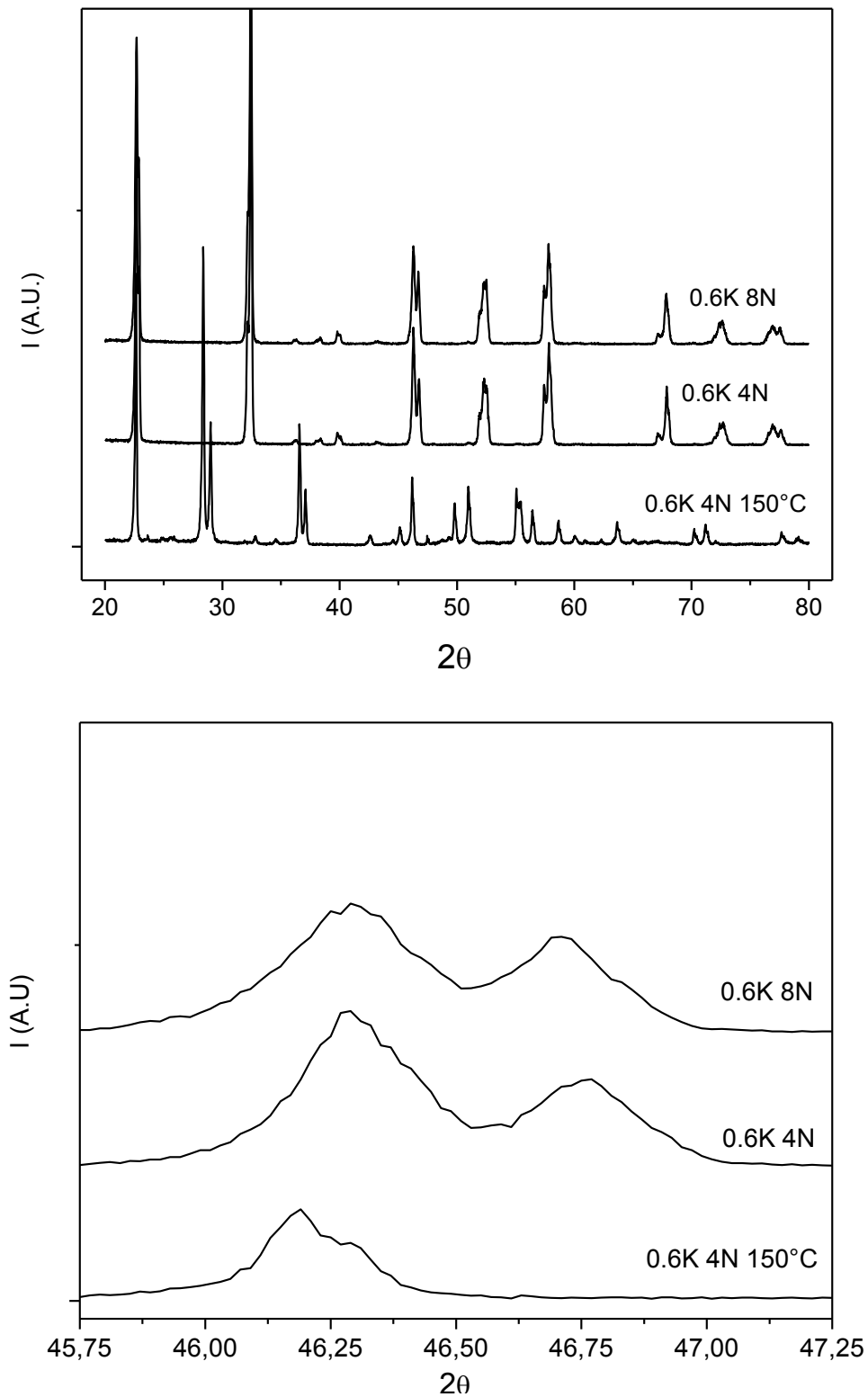


Figura A: Comparación de distintos difractogramas analizados en la investigación contra el sistema KNN a 150°C

A partir de estas observaciones se puede establecer que la temperatura de trabajo no puede reducirse de 190°C a 150°C para economizar energía. En



estudios posteriores se podría realizar un trabajo minucioso para determinar el mínimo valor de temperatura de trabajo que permita obtener la fase cristalina KNN, así como estudiar la influencia del tiempo de síntesis sobre la estructura cristalina y características del polvo (tamaño de partículas y aglomeración).

Anexo B: Comparación de Densidad

Anteriormente se mencionó la dificultad que existe en la densificación del KNN durante el tratamiento térmico de sinterizado. Esta dificultad se debe en parte a la morfología de las partículas y a su tendencia a formar aglomerados rígidos durante el proceso de síntesis. Sin embargo, en este trabajo se obtuvieron muestras sinterizadas con densidades superiores a las que se encuentran en diversos artículos recientemente publicados, lo cual representa un avance significativo. Por ejemplo, la Figura B.1 corresponde a una muestra de KNN preparada por reacción en estado sólido a partir de carbonatos de K y Na, y Nb_2O_5 sinterizada a 1120°C .^[41] Por otro lado, la Figura B.2 muestra la imagen de SEM de una muestra de KNN preparada a partir de polvo sintetizado por el método hidrotermal sinterizada a 1060°C (esta imagen corresponde a la muestra de control sin dopar con Ta).^[42] En ambas imágenes se observa que el sinterizado no fue eficiente y que las muestras son de baja densidad en comparación con las resultantes de este trabajo, tal como se vio en los Capítulos III y IV.

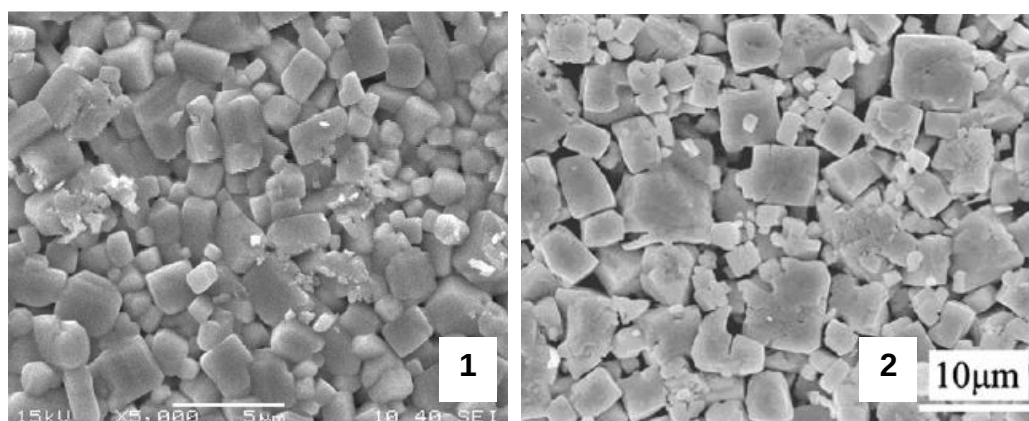


Figura B.(1) Imagen de una pastilla de KNN preparada por reacción en estado sólido de $\rho < 96\%$ (porosidad $> 4\%$), y (2) muestra obtenida a partir de polvo sintetizado por el método hidrotermal de $\rho = 89\%$ (porosidad 11%).

Bibliografía

- [1] A.R. West, T.B. Adams, F.D. Morrison, D.C. Sinclair, Novel high capacitance materials: $\text{BaTiO}_3\text{:La}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1439.
- [2] H.C. Pant, M.K. Patra, Aditya Verma, S.R. Vadera, N. Kumar, Study of the dielectric properties of barium titanate–polymer composites, *Acta Materialia* 54 (2006) 3163.
- [3] Fundora, C. A. “*Obtención y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas (PMNT) a partir de la técnica de ablación por láser pulsado*”, Tesis de Doctorado (2000), UNAM, México.
- [4] O. Auciello, R. Ramesh, Laser ablated deposition and characterization of ferroelectric capacitors for nonvolatile memories, *MRS Bull.* 21 (1996) 31.
- [5] H. D. Megaw, “*Crystal structures, a working approach*”, pp. 216 y 290, Saunders, Philadelphia (1973).
- [6] J. Ricote, “*Relaciones microestructura-propiedades ferropiezoelectricas en cerámicas de titanato de plomo modificado*”, Tesis Doctoral (1994), Universidad Complutense de Madrid, España.
- [7] K. Hardtl, “*Ferroelectrics; in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*”, Vol. 10, 3rd ed., pp. 1–30, Wiley, New York (1980).
- [8] ANSI/IEEE std. 180-1986, *IEEE Standard Definitions of Primary Ferroelectric Terms*, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.: New York, 1986.
- [9] J. Ricote, “*Relaciones microestructura-propiedades ferropiezoelectricas en cerámicas de titanato de plomo modificado*”, Tesis Doctoral (1994), Universidad Complutense de Madrid, España.
- [10] A. Gronotte, “*Development of new of new chemical processes to lead free piezoelectric and ferroelectric materials*”, Tesis de Magister (2006), Simon Fraser University, Canada.



- [11] E. Ringgaard, T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2701.
- [12] UK Health & Safety Executive, "Lead and you. A guide to working safely with lead", www.hse.gov.uk/pubns/indg305, 2003.
- [13] Y-M. Chiang, G.W. Farrey, A.N. Soukhojak, Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3683.
- [14] B. Chu, D. Chen, G. Li, Q. Yin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002), p.2115.
- [15] S-E. Park, S-J. Chung, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996), p.1290.
- [16] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagoya, M. Nakamura, *Nature*, 432 (2004), p. 84.
- [17] D. Lin, Z. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Yao, *Solid State Commun.*, 149 (2009), p.1646.
- [18] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J. Fernandez, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007), p. 4125.
- [19] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, S. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005), p.1190.
- [20] L. Liu, H. Fan, L. Fang, X. Chen, H. Dammak, M.P Thi, *Mater Chem Phys*, 117 (2009), p.138.
- [21] E. Hollenstein, D.M. Damjanovic, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005), p.182905.
- [22] H. Jacobsen, H-J. Quenzer, B. Wagner, K. Ortner, T. Jung, Thick PZT layers deposited by gas flow sputtering, *Sensors Actuators A* 135 (2007) 23.
- [23] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo, Y. Akimune, N. Hirotsaki, M. Itoh, Piezoelectric properties of spark-plasma-sintered $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - PbTiO_3 ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 7119.

- [24] Y. Guo, H. Luo, H. Xu, X. Zhou, X. Pan, Z. Yin, Ultra-high piezoelectric response in [110]-oriented polydomain $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals, *Appl. Phys. A*. 77 (2003) 707.
- [25] Y. Shiratori, A. Magrez, C. Pithan, Phase transformation of NaNb_2O_6 induced by size effect, *Chem. Phys. Lett.* 391 (2004) 288.
- [26] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2707.
- [27] K. Byrappa, M. Yoshimura, “*Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*”, Noyes Publications 2001 New Jersey.
- [28] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$ ceramics *Solid State Commun.* 129 (2004) 279.
- [29] Albertus D. Handoko “*Hydrothermal synthesis of epitaxial $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ solid solution films*” School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore.
- [30] L. Ramajo, M.M. Reboredo, M.S. Castro, Effects of processing conditions on microstructural and dielectrical properties of $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ ceramics, *Bol. Soc. Esp. Cer. Vidrio* 50 (2011) 9.
- [31] Cambridge Engineering Selector – Materials\ Polymer\ Thermoplastic\ Polivinyldene Fluoride.
- [32] B. Li, Y. Hakuta, H. Hayashi, Hydrothermal synthesis of KNbO_3 powders in supercritical water and its nonlinear optical properties. *J. Supercrit. Fluid.* 35 (2005) 254.
- [33] K. Wang, J. Li, N.F. Liu, Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 092904.



- [34] F. Rubio Marcos, “*Estudios de materiales cerámicos basados en el sistema $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$: relación entre estructura y propiedades eléctricas*” Universidad Autónoma de Madrid. Pag. 117.
- [35] J.G. Wu, D. Xiao, Y. Wang, J. Zhu, P. Yu, Y. Jiang, Compositional dependence of phase structure and electrical properties in $(K_{0.42}Na_{0.58})NbO_3$ - $LiSbO_3$ lead-free ceramics, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 114113.
- [36] Y. Zhou, “*Hydrothermal synthesis and piezoelectric property of Ta-doping $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramic*”, p.3254, University of Science and Technology, Beijing, China.
- [37] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 1489.
- [38] C. Pithan, Y. Shiratori, J. Dornseiffer, F.-H. Haegel, A. Magrez, R. Waser, Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline $(K_x,Na_{1-x})NbO_3$ powders, *J. Cryst. Growth* 280 (2005) 191.
- [39] J.-M. Jehng, I. E. Wachs, Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides, *Chem. Mater.* 3 (1991) 100.
- [40] L. Ramajo, R. Parra, M.A. Ramírez, M.S. Castro, Electrical and microstructural properties of $CaTiO_3$ -doped $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ -lead free ceramics, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 1213.
- [41] P. Palei, M. Pattanaik, P. Kumar, Effect of oxygen sintering on the structural and electrical properties of KNN ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 851.
- [42] L. Li, Y.-Q. Gong, L.-J. Gong, H. Dong, X.-F. Yi, X.-J. Zheng, Low-temperature hydro/solvothermal synthesis of Ta-modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ powders and piezoelectric properties of corresponding ceramics, *Mater. Design* 33 (2012) 362.