



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA

Desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en cerámicos de $(K,Na)NbO_3$

Proyecto Final presentado por:

Jonathan Taub

Para optar al grado académico de

Ingeniero en Materiales

Dirección: **Dr. Leandro Ramajo**

Co-Dirección: **Dra. Miriam Susana Castro**

-Mar del Plata, 27 de Marzo de 2012-



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/).

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

En respuesta a la creciente preocupación que hoy en día existe en la comunidad científica por el uso de materiales tóxicos para el desarrollo de equipos eléctricos y electrónicos, se ha estado trabajando en la búsqueda de materiales inocuos que sean competitivos en sus propiedades funcionales y que logren sustituir en un futuro cercano a aquellos que resultan nocivos. La familia de los materiales piezoeléctricos no escapa a esta problemática dado que aquellos que presentan las mejores propiedades para las distintas aplicaciones corresponden a los basados en plomo, como el PZT (Pb(Zr,Ti)O₃).

Una alternativa que se ha estudiado, dentro del grupo de piezoeléctricos libres de plomo, pertenece a aquellos materiales basados en los niobatos de sodio y potasio (K,Na)NbO₃ que presentan una estructura tipo perovskita y un límite de fase morfotrópico en composiciones de K/Na:50/50, que potencia sus propiedades piezoeléctricas. Sin embargo, cuando se lo conforma y sinteriza mediante procedimientos convencionales, se obtiene un material muy poroso que deteriora sus propiedades finales. Por esta razón, se ha trabajado en distintas alternativas que logren densificar al material y a su vez permitan manipular sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas con el objetivo de “ablandarlas” o “endurecerlas” según sus aplicaciones. Dentro de las técnicas, se destacan el prensado en caliente (HP) y el sinterizado “spark plasma” (SPS) los cuales si bien han mejorado la densidad en los materiales, resultan métodos más costosos que las vías de sinterizado clásicas y, por ende, no son aplicables fácilmente para la producción a escala industrial.

El agregado de dopantes donores y aceptores ha resultado una técnica muy trabajada en los piezoeléctricos basados en PZT, dado que a partir de la generación de vacancias catiónicas o de oxígeno, ha posibilitado el manejo de sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas.

Con la motivación de maximizar la densidad y lograr un control de las propiedades piezoeléctricas, este trabajo se ha centrado en el estudio de los efectos de la adición de Ba²⁺ y Ca²⁺ como sustituyentes de la posición “A” (ocupados por Na¹⁺ y K¹⁺), la adición de Zr⁴⁺ como sustituyentes de la posición “B” (ocupada por Nb⁵⁺) y la adición de Cu²⁺ y ZnO como agentes de sinterizado.

En todos los casos se han conformado y sinterizado las pastillas de los sistemas antes mencionados bajo las mismas condiciones de sinterizado (ciclo térmico) y se variaron las composiciones. Para cada muestra se ha determinado su densidad relativa, las fases presentes, se ha analizado su microestructura y se ha medido su respuesta dieléctrica, piezoeléctrica y ferroeléctrica.

A partir de los resultados obtenidos se ha concluido en primera instancia que las mejores propiedades, en todos los casos, se encontraron para bajas concentraciones de dopantes. Por otro lado, se ha observado que estas propiedades han sido no sólo influenciadas por el efecto donador o aceptor del sustituyente sino que también fueron dependientes de la aparición de fases secundarias.

La incorporación de Ca²⁺ y Ba²⁺ generó vacancias catiónicas y motivó la aparición de una fase secundaria líquida. Estos dos aportes provocaron una modificación en la densidad del material y un ablandamiento de las propiedades ferroeléctricas

Con la adición de ZrO₂ se observó un efecto inesperado al generarse un ablandamiento en las propiedades ferroeléctricas que se vincula con un aumento en la densidad del material.

El óxido de cobre y el óxido de cinc actuaron como agentes de sinterizado. Estos aditivos también presentaron un efecto sustituyente que se intensificó cuando el aditivo fue agregado junto a los precursores en la etapa de formación de la fase K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUCCIÓN

1.1 FUNDAMENTOS DE MATERIALES FERROELÉCTRICOS	7
1.2 MATERIALES FERROELÉCTRICOS DE ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA	12
1.2.1 Cerámicos ferroeléctricos de PbO , ZrO_2 y TiO_2 (PZT)	13
1.2.2 Cerámicos ferroeléctricos libres de plomo	15
1.2.3 Cerámicos de niobato de sodio y potasio (KNN)	17
1.3 Objetivos	21

CAPÍTULO II – METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS BASADOS EN $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	22
2.1.1 Síntesis del polvo cerámico	23
2.1.2 Conformado y sinterizado de las pastillas cerámicas	25
2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	25
2.2.1 Medidas de densidad	25
2.2.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)	26
2.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	26
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
2.2.5 Espectroscopía Raman	29
2.2.6 Técnicas de caracterización eléctrica	29
<i>Propiedades dieléctricas</i>	29
<i>Ciclo de Histéresis</i>	30
<i>Constante piezoeléctrica</i>	31

CAPÍTULO III – EFECTO DE LA ADICIÓN DE CaO y BaO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES

3.1 INTRODUCCIÓN	32
3.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	33
3.3 PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS	38
3.4 CONCLUSIONES PARCIALES	41

CAPÍTULO IV – INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ZrO₂ SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES

4.1 INTRODUCCIÓN	42
4.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	43
4.3 PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS	47
4.4 CONCLUSIONES PARCIALES	50

CAPÍTULO V – INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE CuO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES

5.1 INTRODUCCIÓN	51
5.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	52
5.3 PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS	56
5.4 CONCLUSIONES PARCIALES	58

CAPÍTULO VI – INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ZnO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES

6.1 INTRODUCCIÓN	60
6.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	60
6.3 PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS	66
6.4 CONCLUSIONES PARCIALES	68

CAPÍTULO VII - SUMARIO DE RESULTADOS Y TRABAJO FUTURO

7.1 CONCLUSIONES GENERALES	69
7.2 DIFICULTADES ENCONTRADAS	70
7.3 TRABAJO FUTURO	71
REFERENCIAS	72

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. FUNDAMENTOS DE MATERIALES FERROELÉCTRICOS

Los materiales sólidos se pueden agrupar en tres grandes categorías: metálicos, orgánicos e inorgánicos. Dentro de la categoría de materiales inorgánicos existe una subdivisión dada por aquellos que son monocristalinos, amorfos o cerámicos. Los materiales amorfos se caracterizan por tener un ordenamiento de corto alcance (10^{-8} - 10^{-4} cm). Los materiales monocristalinos se caracterizan por un ordenamiento de largo alcance (10^{-4} -1 cm). Los cerámicos están formados por pequeños cristales orientados al azar. Cada uno de estos pequeños cristales los pensamos como monocristales que debido a su orientación aleatoria las propiedades del cerámico resultan isotrópicas.

Si bien los cerámicos engloban un conjunto grande de materiales con variadas propiedades, aquellos en el que se centra nuestro interés es en los denominados cerámicos electrónicos, más precisamente en los materiales cerámicos ferroeléctricos los cuales forman parte de los materiales cerámicos piezoeléctricos.

Un material piezoeléctrico es aquel que posee piezoelectricidad. En la piezoelectricidad dos efectos se ven de manifiesto, el efecto directo y el efecto indirecto. El efecto directo se identifica cuando luego de la aplicación de un esfuerzo mecánico, el material se polariza y genera cargas eléctricas en caras opuestas del material. El efecto indirecto se manifiesta cuando al verse sometido a un campo eléctrico el material se deforma. Los comportamientos directos e indirectos pueden expresarse en notación tensorial de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

$$P_i = d_{ijk} s_{jk} \text{ (Efecto directo)} \quad (1.1)$$

$$e_{ij} = d_{kij} E_k \text{ (Efecto indirecto)} \quad (1.2)$$

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS BASADOS EN $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$

Para obtener pastillas cerámicas de KNN se utilizó la técnica de reacción en estado sólido de los materiales precursores.

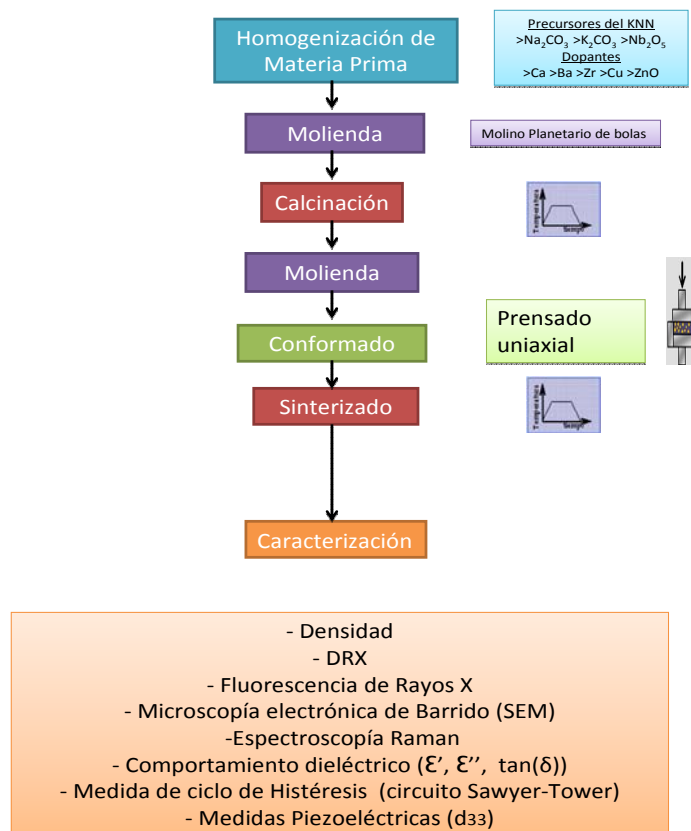


Figura 2.1. Procedimiento experimental desarrollado.

Se seleccionó esta técnica, en lugar de otras más novedosas como *Spark Plasma Sintering* (SPS), Prensado en Caliente (HP), debido a su simplicidad y a la posibilidad de ser implementada para producir materiales a gran escala. En Figura 2.1 se describen en forma simplificada las etapas que se llevaron a cabo durante el trabajo.

2.1.1. Síntesis del polvo cerámico

Para la obtención de KNN con 0; 0,5; 1 o 2 % mol de dopante se partió de los precursores listados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Precursores utilizados para la formación de KNN (Grado pro-análisis)

Precursores	Marca		Dopante	Marca
Na_2CO_3	Cicarelli Argentina		$CaCO_3$	Cicarelli Argentina
K_2CO_3	Cicarelli Argentina		$BaCO_3$	Cicarelli Argentina
Nb_2O_5	Aldrich Chemistry		CuO	Fluka
			ZrO_2	Anedra

Las etapas seguidas para obtener el polvo de *KNN-X%mol dopante* son enumeradas a continuación:

- *Homogenización de tamaños de materia prima.* Para cada uno de los sistemas se tomaron los precursores y previo al pesado de los mismos se los molió con un mortero de forma de homogenizar los tamaños de partículas, disminuir la dispersión y facilitar el posterior mezclado.
- *Molienda y mezclado de las materias primas.* Los precursores fueron pesados utilizando una balanza electrónica en función de la estequiometría de cada una de las composiciones. Las mezclas se molieron durante 6 horas en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7, 1000rpm) en medio alcohólico utilizando recipientes de circonia. Los polvos fueron secados en estufa a 90°C durante 24 h y se tamizaron utilizando un tamiz de 62µm.

- *Calcinación.* Los polvos fueron sometidos a un tratamiento térmico para calcinarlos y así descomponer los carbonatos y formar la fase de KNN. Se utilizó una mufla (Indef modelo 330) para el tratamiento térmico en atmósfera de aire. En base a estudios previos realizados en el grupo de investigación, se escogió el esquema de tratamiento térmico. En la Figura 2.2 se observa el ciclo de calcinación, donde se realiza un tratamiento de calentamiento a una velocidad de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 900°C la cual se mantiene constante durante 5 horas.

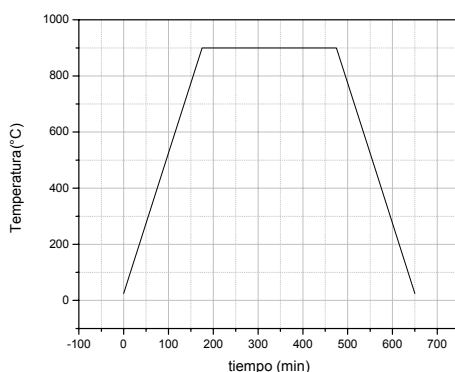


Figura 2.2. Ciclo térmico para calcinación de polvo de KNN dopado.

- *Molienda.* Luego del ciclo térmico se sometieron los polvos a un nuevo ciclo de molienda con el fin de romper “cuellos” formados durante el proceso de calcinación. A continuación los polvos obtenidos se secaron en estufa a 90°C durante 24 h y se tamizaron utilizando una malla de $62\ \mu\text{m}$.

Los polvos cerámicos calcinados se caracterizaron para verificar la formación de la fase esperada y la inexistencia de elementos extraños mediante DRX y Fluorescencia de rayos X.

En el caso de KNN dopado con ZnO , el mismo fue adicionado a la fase KNN puro calcinado y posteriormente se lo sometió a un proceso de mezclado y homogenización. Se utilizó este método de adición para potenciar el efecto del aditivo durante el sinterizado.

2.1.2. Conformado y sinterizado de las pastillas cerámicas

- *Conformado*. A partir de los polvos calcinados se conformaron pastillas de 10 mm de diámetro y 1mm de espesor y pastillas de 5mm de diámetro y 0,5 mm de espesor. Al polvo se le agregó un ligante “*binder*” orgánico (PVA - 2,5ml/500mg KNN), para facilitar el conformado y aumentar la resistencia en verde. Para el conformado de las pastillas se sometió al polvo a una presión de 4055 Kg/cm² utilizando una prensa hidráulica (Carver Laboratory Press).

- *Sinterizado*. El tratamiento de sinterizado se realizó a 1125°C durante 2 horas en atmósfera de aire. En todos los casos las pastillas fueron dispuestas sobre una “cama” del mismo polvo de KNN para evitar contaminación con el soporte de alúmina y la pérdida de elementos alcalinos.

2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras fueron caracterizadas a través de la determinación de la densidad mediante el método de Arquímedes, de la evaluación mediante fluorescencia y difracción de rayos X (FRX y DRX), microscopía electrónica barrido (SEM), espectroscopía Raman y una completa caracterización eléctrica a través del análisis de las propiedades dieléctricas, de la constante piezoeléctricas y del ciclo de histéresis ferroeléctrico.

2.2.1. Medidas de densidad

La densidad relativa de las pastillas sinterizadas se determinó mediante el método de Arquímedes. Para llevar a cabo este proceso se midió el peso de las pastillas secas, sumergidas y húmedas y utilizando la ecuación 2.1 se determinó la densidad relativa de cada una de las muestra. Los datos obtenidos se analizaron estadísticamente para así obtener un valor medio de densidad relativa para cada sistema con su respectiva desviación standards. A partir de este método fue posible también determinar la porosidad.

$$\text{Densidad relativa} = m_1 \cdot \bar{\rho}_{\text{H}_2\text{O}} / (m_3 - m_2) \quad (2.1)$$

m₁: peso muestra en seco.

m₂: peso muestra sumergidas en agua.

m₃: peso muestra húmeda.

$\bar{\rho}_{\text{H}_2\text{O}}$: densidad del agua

2.2.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Previo al proceso de sinterizado, así como posterior al mismo, se realizó sobre las muestras un análisis elemental de los distintos sistemas mediante Fluorescencia de Rayos X. El objetivo de realizar un análisis elemental fue el de descartar la presencia de elementos extraños al de las composiciones de los distintos sistemas.

Este método consiste en irradiar una muestra con un haz de rayos X primarios. Debido a la gran energía involucrada electrones de los orbitales inferiores de los átomos presentes son expulsados lo que genera, debido a la inestabilidad, que electrones de orbitales superiores tomen su lugar emitiendo un fotón en el proceso. La energía del fotón corresponderá a la diferencia energética entre los orbitales involucrados. Como cada elemento posee orbitales con energía característica, la radiación emitida será característica de los átomos presentes.

El equipo utilizado fue el PANalytical, modelo minipal 2. La radiación emitida es detectada y dispersada permitiendo así contar los fotones emitidos de una determinada longitud de onda. A partir de esta información se construye un espectro energético de dispersión que permite identificar los elementos presentes.

2.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Las estructuras cristalinas de las muestras sinterizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos X. Con esta técnica fue posible confirmar la formación de la fase buscada así como detectar la presencia de fases secundarias. En un experimento de

difracción, una onda incidente es dirigida hacia el material y un detector recoge la información de la onda difractada. De esta forma se registra un patrón de difracción. Para que ocurra difracción, la onda electromagnética debe encontrarse con una serie de obstáculos regularmente espaciados que sean capaces de reflejar una onda y que tengan un espaciado entre átomos comparable en magnitud al de la onda. La difracción será consecuencia de una específica relación de fases establecidas entre dos o más ondas que han sido reflejadas por los obstáculos. La dirección de difracción se basa en la Ley de Bragg. Cuando rayos X son reflejados por los átomos en un set de planos cristalinos un máximo ocurrirá cuando se cumpla la Ley de Bragg:

$$n\lambda=2d\text{sen}(\theta) \quad (2.2)$$

Donde,

n es un número entero,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El patrón de difracción presentará picos en distintos valores de ángulos, que están asociados a diferentes espaciados interplanares. A partir de las estructuras cristalográficas que relacionan el sistema cristalino con el espaciado interplanar es posible asociar cada pico con el plano correspondiente. De esta forma es que los patrones de difracción presentan información inherente de la estructura cristalina de cada sustancia cristalina. Existe una vasta base de datos (JCPDS) que presenta los patrones de difracción característicos de las distintas sustancias cristalinas. A partir de la comparación del patrón obtenido con los patrones de la base de datos es posible identificar las fases cristalinas presentes. El equipo de difracción utilizado en este caso fue un Philips PW1830, CuK α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$).

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica utilizada, en principio, para observar superficies de especímenes con una resolución de hasta 1nm. Cuando la superficie es irradiada con un haz de electrones van a suceder varios fenómenos. Parte de los electrones se transmiten, absorben y reflejan. De la superficie saldrán también electrones Auger, electrones secundarios y rayos X. Los electrones secundarios serán mayores en número pero energéticamente menores que los reflejados.

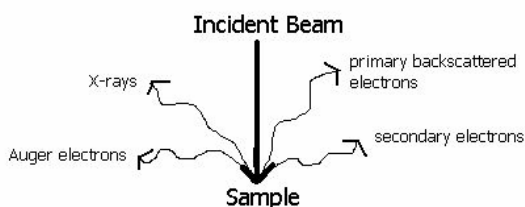


Figura 2.3. Diagrama interacción del haz de electrones incidente con la muestra.
Iowa State University SEM Homepage

Los electrones secundarios corresponden a electrones de valencia emitidos por los átomos de la muestra. Como su energía es muy pequeña, sólo los electrones de los átomos superficiales serán emitidos fuera de la muestra. Esto quiere decir que los electrones secundarios son muy sensitivos a la superficie. Cuando un haz de electrones entra perpendicularmente a la superficie la cantidad de electrones secundarios emitidos será menor que si el haz impacta de forma oblicua. Por lo tanto la diferencia en brillo de la estructura cristalina se debe a la diferencia en el ángulo de incidencia del haz de electrones. Utilizando un detector de electrones secundarios es posible atraerlos, hacer que impacten en un centellador, dirigir esta señal lumínica y transformarla en una señal eléctrica (utilizando un PMT), amplificar la señal y registrarla de forma sincrónica con el escaneo de la muestra. De esta forma será posible registrar una imagen superficial de la zona irradiada.

El microscopio electrónico utilizado fue SEM, JEOL 6460LV. Previo a la observación, las muestras fueron pulidas a espejo, utilizando una pulidora giratoria y

pasta de alúmina, y tratadas térmicamente a 50°C por debajo de la temperatura de sinterizado, durante 20 min. Dado que las muestras observadas son dieléctricas, se las recubrió con una pequeña lámina de oro mediante EBPVD *Electron Beam Physical Vapor Deposition*.

2.2.5. Espectroscopía Raman

El efecto Raman está asociado a la dispersión inelástica de luz por parte de la materia. Cuando una molécula se excita con luz de frecuencia ν , la mayor parte de ésta resulta dispersada en forma elástica, sin cambios en frecuencia (efecto Rayleigh). Una pequeña fracción se dispersa en forma inelástica, con cambios respecto de la frecuencia original (efecto Raman); dichos desplazamientos son característicos de los modos vibracionales (particularmente los simétricos) de la especie dispersante, e independientes de la frecuencia incidente. Un espectro Raman consiste en el registro de la intensidad de luz dispersada en forma inelástica en función del desplazamiento en frecuencia respecto a la original de excitación. De este modo, la espectroscopía Raman proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. Se utilizó un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, con un láser de iones Ar de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro.

2.2.6. Técnicas de caracterización eléctrica

Previo a la medición de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas las pastillas fueron pulidas utilizando una pulidora giratoria y pasta de alúmina, pintadas superficialmente con pintura de plata (para formar los electrodos) y tratadas térmicamente a baja temperatura (80°C, durante 20 minutos) para eliminar los elementos orgánicos de la pintura.

Propiedades dieléctricas. El comportamiento dieléctrico fue estudiado sobre los discos a través de Espectroscopía de Impedancia (Hioki 3522-50 y 3535) entre 100mHz y 10MHz a

temperatura ambiente. En todos los casos se empleó como portamuestras una celda Novocontrol BDS 1200. Las muestras fueron sometidas a un campo de frecuencia variable y se registró la capacidad (Cp) y la tangente de pérdida (tan(δ)). A partir de las ecuaciones 2.3 y 2.4 y la información sobre la geometría de las muestras se obtuvieron las componentes real e imaginaria de la permitividad.

$$\varepsilon' = C_p \cdot h / A \cdot \varepsilon_0 \quad (2.3)$$

$$\tan(\delta) = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (2.4)$$

ε' : Parte real de la permitividad

ε'' : Parte imaginaria de la permitividad

Cp: Capacidad

tan(δ): Tangente de pérdida

ε_0 : Permitividad del Vacío

h: espesor

A: Área del electrodo

Ciclo de Histéresis. Para realizar mediciones de polarización instantánea se utilizó el método Sawyer-Tower. El circuito utilizado se muestra en la Figura 2.4.

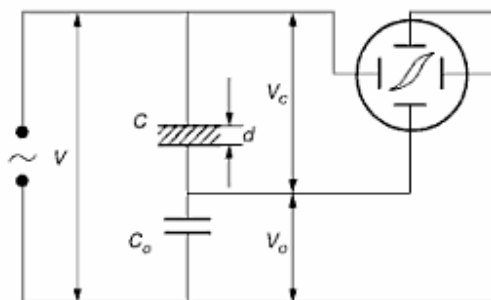


Figura 2.4. Circuito Sawyer-Tower para medir Polarización vs Campo eléctrico
C₀: Capacidad conocida // C: Capacidad del Material Ferroeléctrico.

Las muestras fueron dispuestas entre electrodos, en un baño de silicona a temperatura ambiente, y se varió la tensión hasta alcanzar 4000V a 50Hz. De esta forma fue posible registrar la polarización de la muestra en función de la tensión aplicada.

Constante Piezoeléctrica. Las muestras fueron polarizadas previas a la determinación de la constante piezoeléctrica. Para ello, se las sometió a un campo eléctrico continuo de 2,5 KV/mm durante 60 min. La constante piezoeléctrica d_{33} fue determinada utilizando un equipo D33 Test Meter Sinoceramics, Inc.. El funcionamiento del equipo radica en la aplicación de una fuerza de baja frecuencia. La señal eléctrica es procesada y comparada a la de una muestra de referencia lo que permite la lectura directa de la constante piezoeléctrica (d_{33}).

Siendo P_i la polarización generada en el eje "i" en respuesta a la tensión aplicada (s_{jk}) y d_{ijk} es el coeficiente piezoeléctrico. Para el efecto indirecto e_{ij} corresponde a la deformación generada por la aplicación de un campo eléctrico E_k (Buchanan, R.C., 1991).

Para entender por qué sucede este efecto es necesario comprender la estructura del material. Un monocristal inorgánico posee una composición química determinada, donde los iones ocupan posiciones fijas de forma repetitiva a lo largo del material. La unidad repetitiva más pequeña es llamada celda unidad y es la simetría de ésta la que determina si es posible que exista piezoelectricidad en el material.

Un cristal puede tener 32 grupos puntuales de simetría. Éstos se dividen en siete sistemas de cristales básicos los cuales son (en orden ascendente de simetría) triclinicos, monoclinicos, ortorrómbicos, tetragonales, trigonales, hexagonales y cúbicos. De los 32 grupos, 21 no poseen centro de simetría y 20 de ellos son piezoeléctricos (Kao, K.C., 2004). Al no poseer centro de simetría, cuando se le aplica un esfuerzo y se produce desplazamiento de los iones positivos y negativos, unos respecto a otros, se genera la polarización del material.

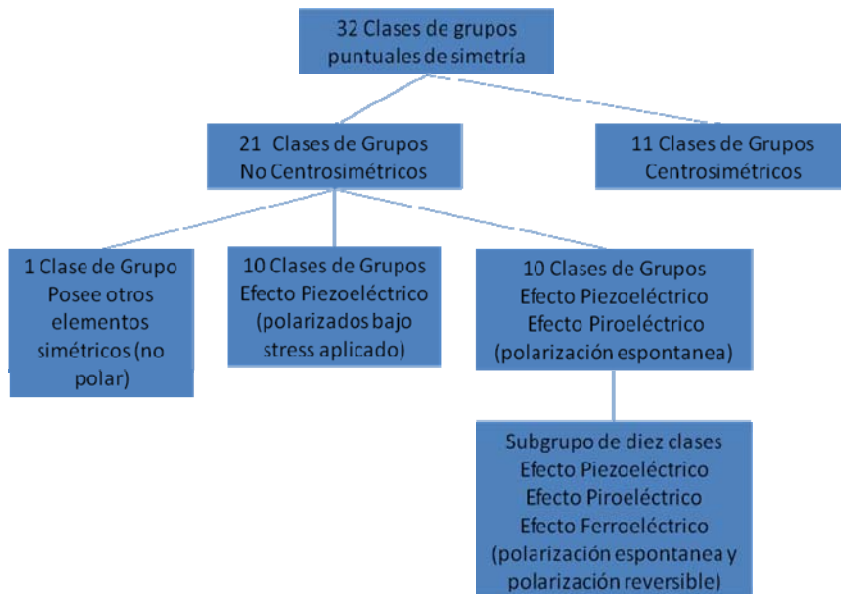


Figura 1.1. Clasificación de cristales mostrando clases con efectos piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos (Kao, K.C., 2004).

Los materiales piroeléctricos son materiales piezoeléctricos que desarrollan polarización espontánea y forman dipolos permanentes en la estructura debido a que poseen un único eje polar. Esta polarización instantánea es el resultado del

posicionamiento de los cationes y aniones en la celda unidad del material que hace que los centros de carga positivo y negativo no sean coincidentes. Se los denomina piroelectricos porque la polarizacion varia con la temperatura (Kao, K.C., 2004). El efecto piroelectrico puede ser descrito respecto al coeficiente piroelectrico (π) segun la siguiente ecuacion:

$$\Delta P_s = \pi \Delta T \quad (1.3)$$

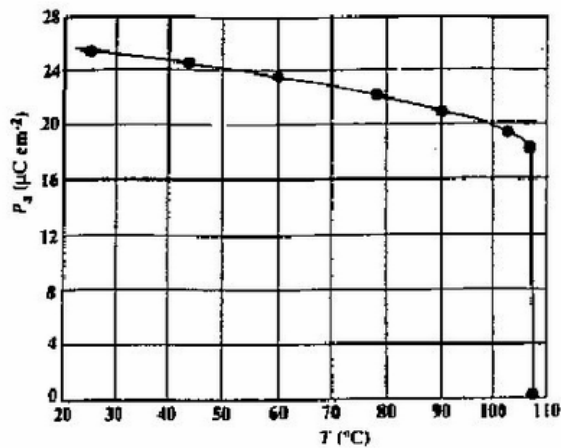


Figura 1.2. Dependencia de la polarización instantánea con la temperatura para un material ferroeléctrico (Safari, A. y col. 2000).

Aquí es posible ver cómo un cambio en la temperatura produce un cambio en la polarización instantánea del material. Los materiales ferroeléctricos son un subgrupo de los materiales piroeléctricos y se caracterizan por poseer polarización espontánea que se revierte por la aplicación de un campo eléctrico (Buchanan, R.C., 1991).

Por debajo de una temperatura característica (temperatura de Curie) un cerámico ferroeléctrico posee una polarización en cada grano, sin embargo debido a la aleatoriedad de los granos la polarización resultante es cero. A su vez, los granos poseen regiones con una polarización uniforme que llamamos dominios. A su vez, estos dominios pueden dividirse a través de paredes de dominio dentro de los granos. Para que esta polarización resultante sea distinta de cero, un campo eléctrico es requerido para orientar el eje polar en la dirección más cercana en la que se aplica el campo y que es permitida por la simetría cristalina (Moulson, A.J. y col., 2003). En la Figura 1.3 se muestra la situación antes y después de la polarización.

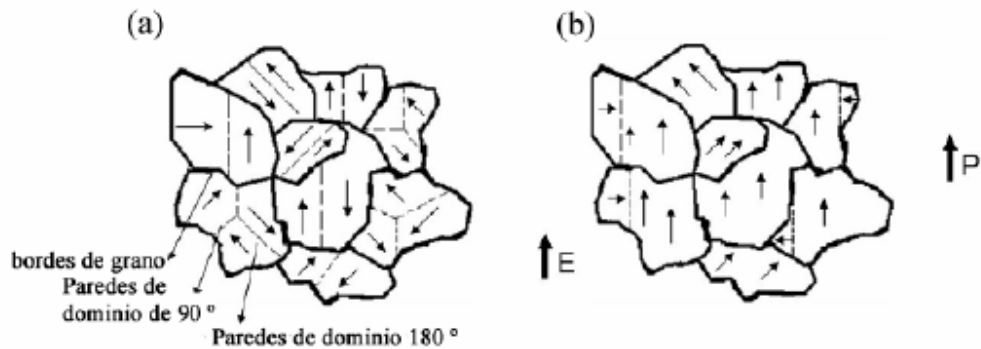


Figura 1.3. Estructura de dominios de un cerámico ferroeléctrico (a) antes y (b) después de la polarización (Rubio Marcos, F., 2009).

Luego de este proceso el cerámico puede parecerse a un material ferroeléctrico monocristalino ya que posee polarización neta. Sin embargo, su desempeño es siempre menor al del monocristal. Como la fabricación del cerámico ferroeléctrico es más sencilla y económica que la del monocristal piezoeléctrico, en la mayoría de las aplicaciones piezoeléctricas se utilizan materiales cerámicos.

El comportamiento ferroeléctrico puede ser observado en el ciclo de histéresis, el cual muestra la dependencia que existe entre la polarización y el campo eléctrico externo aplicado (ver Figura 1.4.a). La polarización de saturación, P_s , es la máxima que puede alcanzarse en presencia de un campo eléctrico y se produce cuando se completa la alineación de los dipolos. La polarización remanente, P_r , es la que mantiene el material una vez que se elimina el campo externo. Al aplicar un campo en sentido opuesto el vector polarización se invierte lo que se denomina conmutación. Campo coercitivo (E_c) es el campo en el cual la polarización se hace cero. En la Figura 1.4.b. se presenta el ciclo de deformación sufrido por el material en función del campo aplicado.

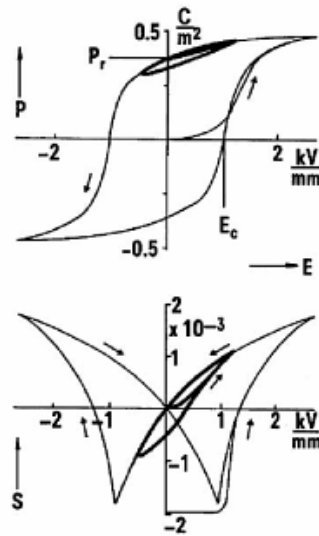


Figura 1.4. (a) Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico (PZT) (b) Deformación lateral asociada (Wersing, W. y col, 2008).

Un cerámico ferroeléctrico no escapa de ser un material dieléctrico. Es por ello que cuando se lo caracteriza suele medirse su permitividad relativa, así como su tangente de pérdida. Como sabemos, estos valores son muy dependientes de la frecuencia con la que se aplica un campo eléctrico así como la temperatura en la que se está midiendo (Mailadil, T. y col., 2008). La magnitud de la permitividad (ϵ') depende del grado de polarización que sufre el material. En un cerámico ferroeléctrico generalmente se presentan distintos procesos de polarización: electrónica, iónica, dipolar y de carga espacial. De este modo, al medir la permitividad en función de la frecuencia, es posible determinar los rangos en los cuales los mecanismos son operantes. Estos materiales ferroeléctricos presentan valores muy elevados de la permitividad real porque presentan una polarización dipolar elevada.

Estos valores de permitividad varían con la temperatura y si se registra la variación de la parte real de la permitividad (ϵ'), a una frecuencia determinada, en función de la temperatura, es posible identificar la temperatura de Curie que separa el campo de comportamiento ferroeléctrico del comportamiento paraeléctrico. En la Figura 1.5 se muestra la dependencia de la permitividad real con la temperatura. Por encima de la temperatura de Curie (T_C) el material pierde sus características ferroeléctricas, no presenta polarización instantánea debido a una restructuración interna que lo convierte en

un material centrosimétrico. Por lo tanto, por encima de esta temperatura el material se convierte en paraeléctrico.

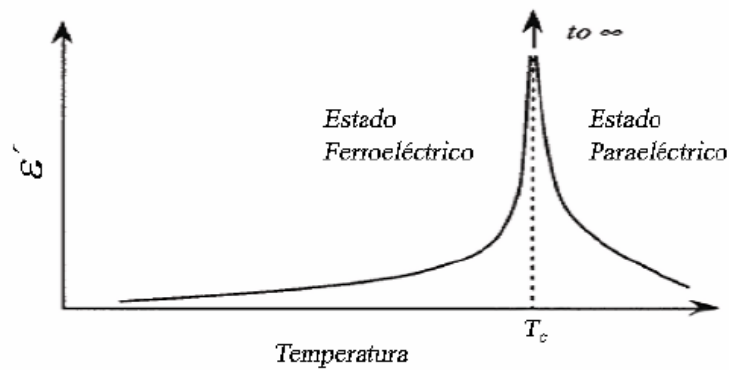


Figura 1.5. Permittividad real vs Temperatura para un material ferroeléctrico (Rubio Marcos, F., 2009).

1.2. MATERIALES FERROELÉCTRICOS DE ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

La mayoría de los materiales ferroeléctricos utilizados actualmente pertenecen a la familia de materiales con estructura perovskita. La fórmula general es ABO_3 y su estructura cristalina ideal es cúbica (Figura 1.6). Las posiciones A están ocupadas por cationes grandes (cationes de Pb, Ba, Ca, K, Na, etc.), las posiciones B están ocupadas por cationes de menor tamaño (cationes de Ti, Nb, Mg, Zr, etc.) y las cargas se compensan mediante, oxígenos se ubican en el centro de las caras.

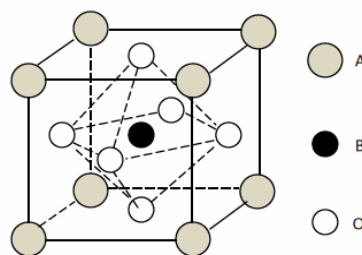


Figura 1.6 Esquema de la estructura tipo provskita (ABO_3) (Li, H, 2008).

La mayoría de los materiales con estructura tipo perovkita no se ajustan al modelo ideal y presentan distorsiones debido a desplazamientos atómicos que pueden derivar en propiedades interesantes.

El titanato de bario (BaTiO₃) es un material ferroeléctrico con estructura tipo perovskita. El Ba⁺² (1.35 Å) ocupa posiciones “A” y el Ti⁺⁴ (0.68 Å) ocupa posiciones “B”. A temperaturas por encima de la temperatura de Curie (T_c) la estructura de la celda unidad es cúbica. Cuando se disminuye la temperatura por debajo de la T_c se produce una transformación de estructura cúbica a tetragonal. Los iones de bario se desplazan 0,05Å hacia arriba y los iones de titanio se desplazan 0,1 Å hacia arriba. A su vez los iones de oxígeno se desplazan 0,04 Å hacia abajo. Como resultado el centro de cargas positivas y negativas deja de coincidir y, por lo tanto, las celdas unidades se encuentran permanentemente polarizadas, comportándose como dipolos permanentes y llevando a cada grano a una polarización espontánea (reversible con un campo) (Kao, K.C., 2004).

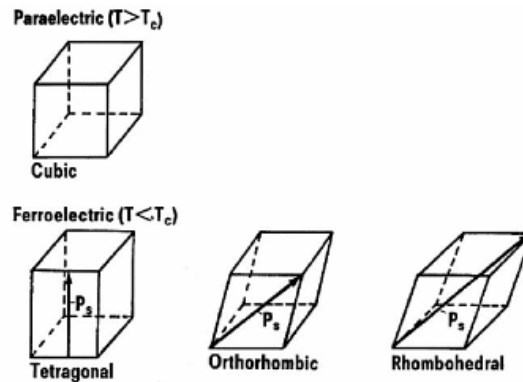


Figura 1.7. Estructura de la celda unidad para las cuatro fases del BaTiO₃. Las flechas representan la dirección de polarización (Wersing, W. y col. 2008).

1.2.1. Cerámicos ferroeléctricos de PbO, ZrO₂ y TiO₂ (PZT)

En la actualidad la mayoría de los materiales ferroeléctricos utilizados, por sus excelentes propiedades, son basados en plomo. Entre ellos se destaca el PZT. Este material posee altos coeficientes electromecánicos de acople, alta temperatura de Curie, es fácilmente polarizable, posee un amplio rango de constantes dieléctricas, es relativamente fácil de sinterizar y forma soluciones sólidas con varias composiciones químicas (Buchanan, R.C., 1991).

La estructura es tipo perovskita (ABO₃, fórmula general PbZr_{1-x}Ti_xO₃) en la que los cationes de Pb⁺² ocupan posiciones “A” y los cationes de Zr⁺⁴ y Ti⁺⁴ ocupan posiciones “B”. En la Figura 1.8 se presenta el diagrama de equilibrio de fases del PZT con la

estructura de la celda unidad característica para cada fase. Se puede observar que en la composición $[Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3]$ se presenta el límite morfotrópico de fase que, a temperaturas menores a la T_c , separa una estructura romboédrica de una tetragonal (a lo largo de un amplio rango de temperaturas). Esto indica que las direcciones de polarización permitidas, cuando se aplica un campo eléctrico en una dirección, serán 14 en total (8 correspondientes a la celda unidad romboédrica y seis correspondientes a la celda unidad tetragonal) y, por lo tanto, las mayores aplicaciones piezoeléctricas para las que se utiliza este material se formarán a esta composición.

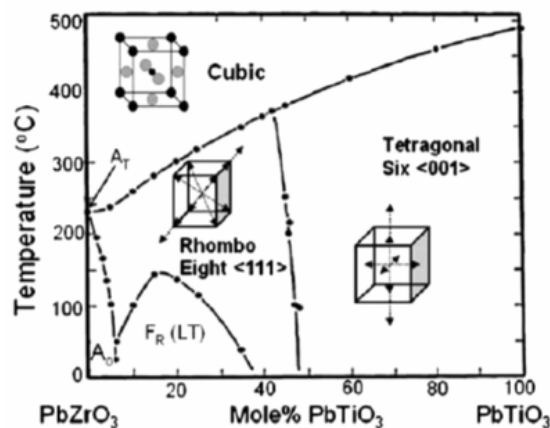


Figura 1.8. Diagrama de fase del PZT (Jaffe, B., y col. 1971).

Comúnmente se trabaja con PZT en el cual se han agregado dopantes de forma tal de acentuar determinadas propiedades según el uso que se le va a dar. Los PZT “Blandos” son aquellos en que le adición de sustitucionales (como Nb^{+5} en el sitio “A” o La^{+3} en el sitio “B”) generan vacancias de Pb. Esto lleva a la obtención de un material con mejoría en la resistividad, mayor coeficientes piezoeléctricos, mayores pérdidas y menor campo coercitivo, entre otras. En cambio, sustituyentes que generen vacancias de oxígeno (como el Fe^{+3} que ocupa sitios “B” o el K^{+1} que ocupa sitios “A”) disminuyen la permitividad, las pérdidas y la resistividad, a su vez dificultan más la polarización o despolarización del material (Damajanovic, D., 2010).

Tabla 1.2. Propiedades típicas del PZT “Duro” y “Blando” (Damajanovic, D., 2010).

	d_{33}	K_t	ϵ_r' (1KHz)	$\tan(\delta)$
PZT “Blando”	450	0.47	1800	0.02
PZT “Duro”	290	0.47	1300	0.005

1.2.2. Cerámicos ferroeléctricos libres de plomo

Como alternativas a los materiales piezoeléctricos basados en plomo se ha centrado la atención en los cerámicos ferroeléctricos de bismuto con estructuras en capas (BLSF, bismuth layer structure ferroelectrics) y en los materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita, libres de plomo (Rubio Marcos, F. y col., 2007).

La familia de BLSF constituye un sistema de materiales ferroeléctricos importantes para aplicaciones dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas y piroeléctricas debido a que cerámicos como $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT) y $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ (NBT) exhiben baja constante dieléctrica, alta temperatura de Curie y gran anisotropía en factores de acople K_{33}/K_{31} comparados con los de PZT. La fórmula general de los óxidos de bismuto en capas es $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+2}$; donde "A" son iones mono, di o trivalentes (o una combinación de ellos) y donde "B" son iones tetra, penta o hexavalentes (o una combinación de ellos). La estructura está formada por m-1 bloques pseudo-perovskita en sándwich entre capas de $(Bi_2O_2)^{2+}$ (Takenaka, T., 2010).

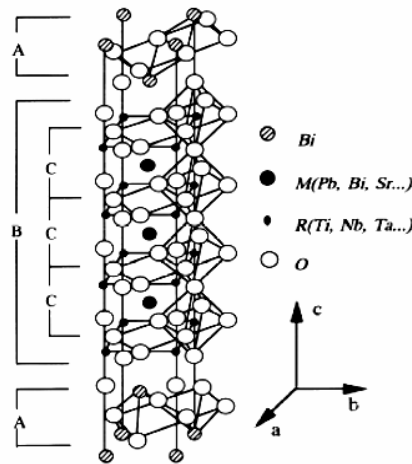


Figura 1.9. Cerámico de bismuto con estructuras en capas (Miyayama, M. y col., 2000).

Debido a la naturaleza anisotrópica del material, el re-direccionamiento de los dipolos espontáneos en el material está limitado a dos dimensiones y genera bajas propiedades piezoeléctricas en el material. La alternativa a este problema se encuentra en los materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita.

El cerámico titanato de Bario ($BaTiO_3$) pertenece a la categoría antes mencionada. Su constante piezoeléctrica puede encontrarse entre 1500-6000 (1KHz) y su coeficiente piezoeléctrico d_{33} de 150 pC/N, sin embargo su temperatura de Curie es de 120°C por lo que su uso para aplicaciones a alta temperatura se ve restringido (Jaffe, B., y col., 1971).

Dentro de la misma categoría de materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita sin plomo se estudian los sistemas de $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) y de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) ya que presentan propiedades comparables al PZT. El cerámico de BNT exhibe una gran polarización remanente, sin embargo posee una $T_C=320^\circ\text{C}$ y una transición de ferroeléctrica a anti-ferroeléctrica a $T_p=200^\circ\text{C}$. Asimismo, su campo coercitivo es muy alto, 73KV/cm (Galasi, C., 2011).

Si bien los sistemas de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ se destacan por poseer una $T_C=420^\circ\text{C}$, la problemática principal de estos cerámicos radica en la dificultad de obtener materiales con alta densidad, luego del proceso de sinterizado. Existen distintos tipos de mecanismos con el objetivo de aumentar la densidad y modificar las propiedades piezoeléctricas del material. Entre ellos se destacan el prensado en caliente, el prensado isostático, el agregado de dopantes y el texturado, entre otros.

En la Figura 1.10 se presentan los valores de la constante piezoeléctrica (d_{33}) en función de la temperatura de Curie para distintos materiales piezoeléctricos. En la figura se observa que existe un compromiso entre la temperatura de Curie y el d_{33} .

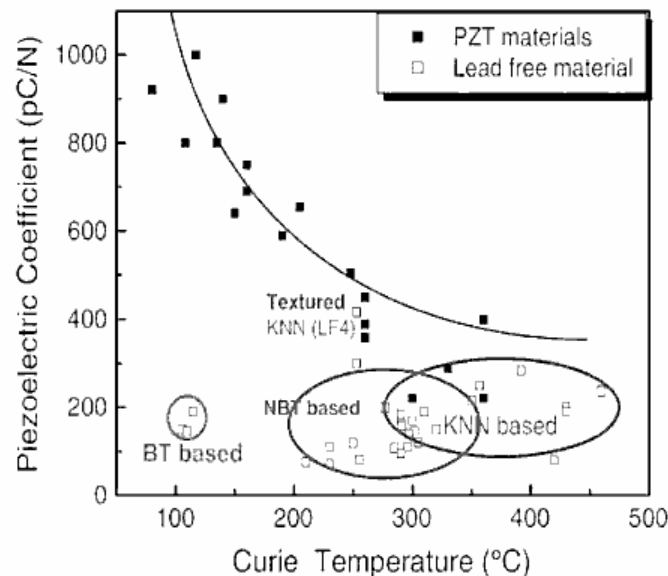


Figura 1.10. Valores de d_{33} como función de la temperatura de Curie para varios piezocerámicos (Galasi, C., 2011).

En la Tabla 1.3. se presentan de forma comparativa valores de propiedades eléctricas para distintos materiales ferroeléctricos.

Tabla 1.3. Propiedades eléctricas de materiales ferroeléctricos sin plomo y PZT.

	BLSF	Ferroeléctricos con estructura tipo perovskita			
	NBT	BaTiO ₃	BNT	KNN	PZT-4
Temperatura de Curie (°C)	600	135	320	420	328
Permitividad relativa (1KHz)	140	1420	1700	290	1300
tan(δ)	10 (a 400°C)	0.5	-	0.04	0.004
K ₃₃	0.15	0.49	-	0.35	0.70
d ₃₃ (pC/N)	18	191	120-200	80	290
Referencias	(Marandian Hagh, N. y col, 2006)	(Galasi, C., 2011)	(Li, H., 2008)	(Galasi, C., 2011)	(Galasi, C., 2011)

1.2.3. Cerámicos de niobato de sodio y potasio (KNN)

El niobato de sodio y potasio (KNN, K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃) es una solución sólida de KNbO₃ (KN) y NaNbO₃ (NN). El niobato de potasio muestra las mismas transiciones de fase que el titanato de bario. Estas transiciones son de cúbico (paraeléctrico) a tetragonal a 435°C, de tetragonal a ortorrómbico a 225°C y de ortorrómbico a romboédrico a -10°C (Figura 1.11). Las fases tetragonal, ortorrómbica y romboédrica son ferroeléctricas, sin embargo las propiedades piezoelectricas son pobres. Así el niobato de sodio es ortorrómbico y antiferroeléctrico a temperatura ambiente (Rubio Marcos, F., 2009).

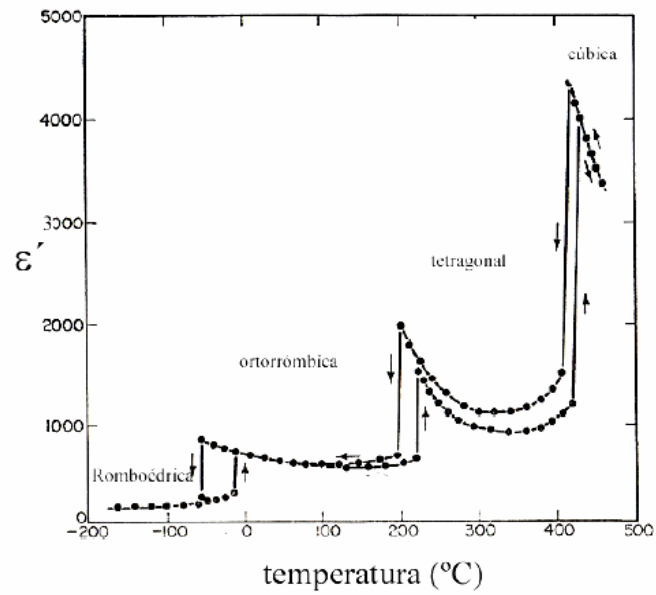


Figura 1.11 Permittividad real vs Temperatura para el $KNbO_3$ (Rubio Marcos, F., 2009).

El agregado de $KNbO_3$ a $NaNbO_3$ resulta en una fase ferroeléctrica con una T_C alta (mayor a $400^\circ C$). En la Figura 1.12 se muestra el diagrama de fases del $KNbO_3$ - $NaNbO_3$. En la gráfica se observa que a temperatura ambiente existen tres límites morfotrópicos de fase. Éstos se ubican a 52.5 %mol, 67.5%mol y 82.5%mol de $NaNbO_3$, los cuales separan dos fases ortorrómbicas respectivamente, a temperatura ambiente.

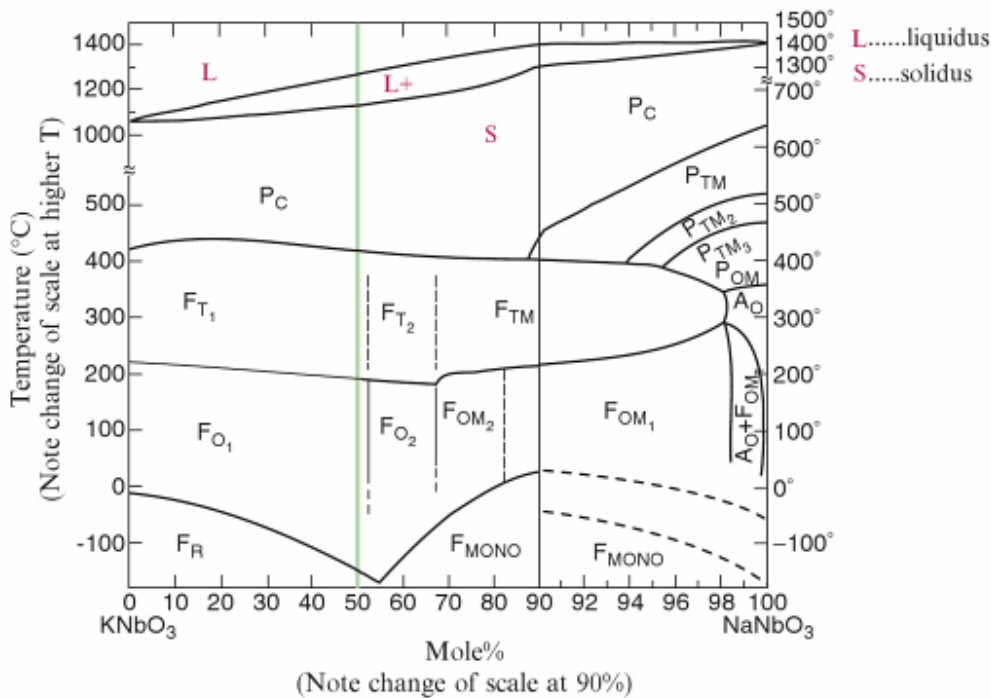


Figura 1.12. Diagrama de fase del sistema KNbO₃-NaNbO₃ (Kosec, M. y col., 2010).

Existe un especial interés en la composición cercana al 50%mol de NaNbO₃ ya que allí se encontró el máximo desempeño de la constante piezoeléctrica del niobato de sodio-potasio sinterizado en aire ($T_c=420$, $d_{33}=80$ pC/N, $k_p=0.35$) (Kosec, M. y col., 2010). Debido a la volatilización que pueden sufrir los elementos alcalinos durante el sinterizado, la temperatura de sinterizado es una limitante durante su producción y, por lo tanto, se buscan estrategias que permitan incrementar la densidad y mejorar las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del material según su aplicación.

Entre las técnicas conocidas, se ha demostrado que el prensado en caliente, prensado isostático en caliente y el “Spark Plasma Sintering” han permitido mejorar la densidad y las propiedades del KNN. En la Tabla 1.4 se presentan las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de cerámicos de KNN conformados por distintos métodos.

Otros métodos que se utilizan para mejorar la densificación implican el agregado de dopantes o de agentes de sinterizado. En materiales como el PZT dopantes generadores de vacancias de oxígeno han “endurecido” las propiedades y dopantes generadores de vacancias catiónicas las han “ablandado”.

Tabla 1.4. Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de los cerámicos de PZT y de KNN prensado isostáticamente en aire, prensado en caliente (HP), prensado isostático en caliente y Spark Plasma Sintering (SPS) (Kosec, M. y col., 2010).

	ρ (gr/Cm ³)	% (densidad)	ϵ / ϵ_0 (1KHz)	Tg(δ)	d ₃₃ (pC/N)	K _p	Tc(°C)
KNN	4.25	94.24	290	0.04	80	0.35	420
KNN (HP)	4.46	98.89	420	0.035	160	0.45	420
KNN (SPS)	4.48		700	0.03	145	0.35	420
KNN (HIP)	4.5	99.78	400	-	-	0.45	420

Debido a las grandes similitudes entre el KNN y PZT (presencia de límites morfotrópicos en composiciones en las que se trabaja y estructura perovskita) el dopado de KNN es una técnica en estudio. Por otro lado el agregado de agentes de sinterizado es otra técnica estudiada ya que la reducción de la temperatura de sinterizado disminuiría la volatilización de alcalinos.

1.3. OBJETIVOS

El objetivo general de este plan de trabajo es obtener materiales piezoeléctricos libres de plomo a partir de sistemas basados en (K,Na)NbO₃ (KNN) como alternativa a los tradicionales cerámicos piezoeléctricos fabricados en base a Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT).

Los objetivos específicos se enumeran a continuación:

1.- Sintetizar cerámicos piezoeléctricos del tipo (K_{1-x}Na_x)NbO₃ (KNN) a partir de la activación mecanoquímica de los reactivos.

2.- Analizar los efectos de la adición de iones de Ba⁺² y Ca⁺², en distintas concentraciones, como sustituyentes de la posición "A" (ocupada por Na⁺¹ y K⁺¹) sobre las propiedades finales y su posible efecto como aditivo ablandador del comportamiento ferroeléctrico.

3.- Evaluar la influencia de la adición de Zr⁺⁴ en distintas concentraciones como sustituyente de la posición "B" (ocupada por Nb⁺⁵) para determinar un posible efecto endurecedor del aditivo y su contribución en el control de la microestructura desarrollada.

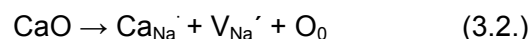
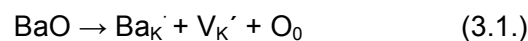
4.- Estudiar la influencia de aditivos específicos (Cu²⁺ y Zn²⁺), en distintas concentraciones, que permitan mejorar las condiciones de sinterizado.

CAPÍTULO III

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE CaO y BaO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES

3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia el efecto del dopado de KNN con cationes de Ca²⁺ (100pm) y Ba²⁺ (135pm). La elección de estos elementos se basó en la proximidad de sus radios iónicos con los radios del sodio y del potasio. De hecho, dado que los radios iónicos de Na¹⁺, K¹⁺ y Nb⁵⁺ son 102pm, 138pm y 64ppm, respectivamente, el reemplazo de iones niobio por calcio o bario se encuentra restringido por problemas estéricos y se espera que estos dopantes entren sustitucionalmente en la posición "A". Así, el calcio tendrá una tendencia a substituir al sodio y el bario al potasio.



Como consecuencia del exceso de cargas positivas que se generan en la sustitución, las cargas se compensan con vacancias catiónicas ($V_{\text{Na}'}$ o $V_{\text{K}'}$). Es esperable que las vacancias catiónicas liberen parte del estrés local generado al rotar los dominios y que, por lo tanto, faciliten el movimiento de las paredes de dominio. Entonces, se debería obtener un efecto "ablandador" en las propiedades dieléctricas finales de estos materiales (Li, H., 2008).

En base a estos estudios, en este capítulo se analizó la evolución estructural y microestructural y su efecto sobre las propiedades finales de cerámicos obtenidos a partir del agregado de BaCO₃ y CaCO₃ en distintas proporciones (0,5; 1 y 2 %mol de Ba o Ca, respectivamente) a la mezcla inicial para la formación de la fase K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ (KNN).

3.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

En la Figura 3.1 se aprecian los patrones de difracción del KNN dopado con diferentes porcentajes de calcio o bario (0 a 2 %mol). Los patrones permiten identificar la presencia de una fase KNN con estructura perovskita ortorrómbica. También se registra la presencia de una pequeña proporción de fase secundaria que se puede asignar a niobatos de potasio tales como $K_2Nb_8O_{21}$ (JCPDS 031-1060) y K_3NbO_4 (JCPDS 014-0283).

Al analizar los picos existentes entre $44,75^\circ < 2\theta < 46,5^\circ$ correspondientes a los planos (0 2 2) y (2 0 0) se puede afirmar que la estructura es mayoritariamente del tipo ortorrómbica en coexistencia con una fase tetragonal.

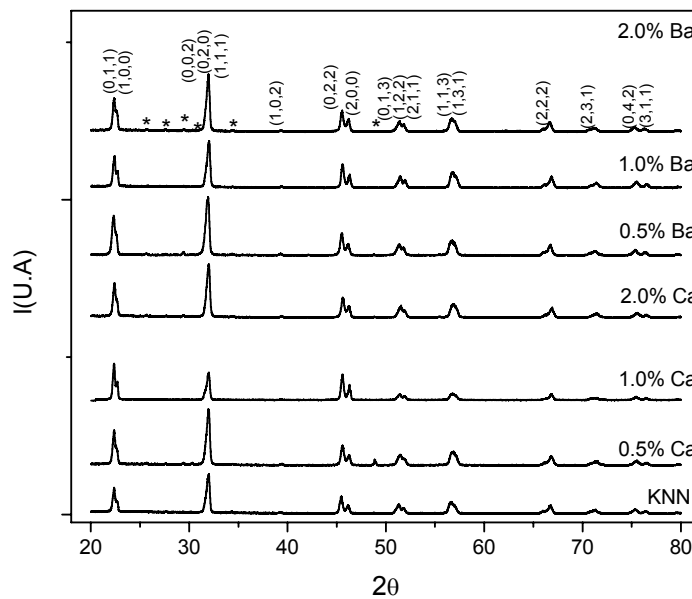


Figura 3.1. Patrón de DRX de KNN puro y KNN dopado con Ca y Ba. (*) Picos correspondientes a fases secundarias de composición $K_2Nb_8O_{21}$ (JCPDS 031-1060) y K_3NbO_4 (JCPDS 014-0283)

Para obtener información adicional del efecto de la adición de calcio o bario en la estructura cristalina de KNN, se realizó un análisis mediante espectroscopía Raman de las muestras a temperatura ambiente. Para la familia del KNN, las vibraciones activas de Raman 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 (Li, H.). 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 (Li, H., 2008).

En el rango entre $100-900\text{cm}^{-1}$ (Figura 3.2) se observan cuatro bandas de vibración principales asociadas al octaedro NbO_6 . Éstas se localizan aproximadamente a 250cm^{-1} , 560cm^{-1} , 615cm^{-1} y 860cm^{-1} y se las identifica como ν_5 , ν_2 , ν_1 y $\nu_1+\nu_5$. El modo de vibración de especial interés es el $A_{1g}(\nu_1)$ por ser el modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro.

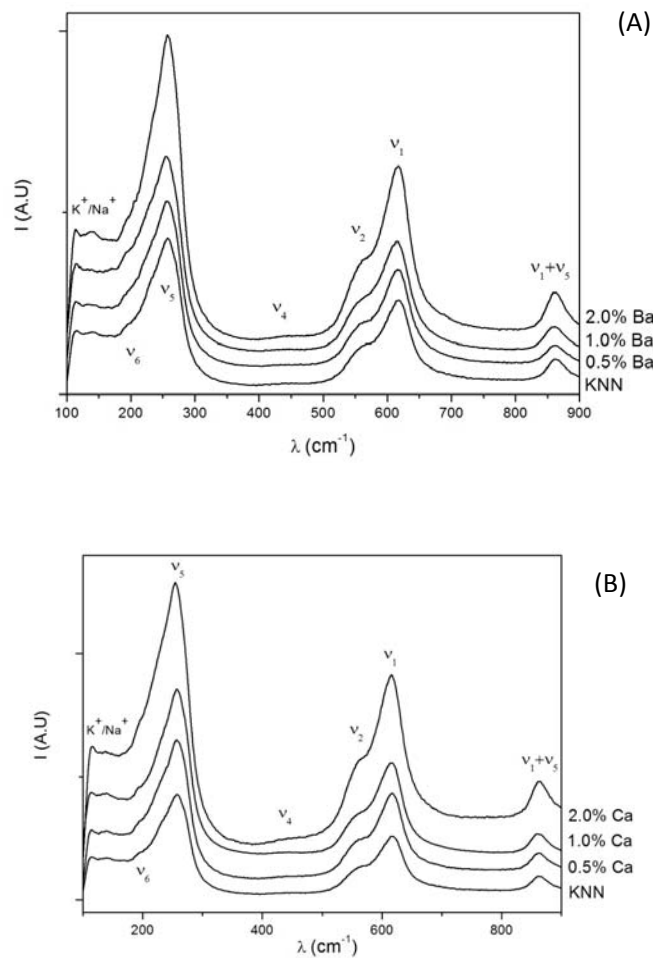


Figura 3.2. Espectro Raman para KNN puro (0%) y KNN-dopado con A) Ba and B) Ca como función de la concentración de aditivo (0 a 2%mol).

En la Figura 3.3 se observa la región del espectro en el rango 450-760 cm⁻¹, donde se realizó un ajuste del espectro mediante la suma de dos funciones Lorentzianas. Tanto con la adición de calcio como de bario se observa que el número de onda del modo de vibración A_{1g}(ν₁) se desplaza hacia la izquierda, es decir, hacia menores valores con el aumento de dopante. Este comportamiento, relacionado con el aumento de distancia entre los cationes de Nb⁺⁵ y los oxígenos coordinados y, consecuentemente, con una disminución de la fuerza de enlace. Este conducta podría ser atribuida a la formación de vacancias de oxígeno producto de un reemplazo de iones niobio por iones calcio o bario, o a un aumento del carácter ortorrómbico de la estructura. Dado que la posibilidad de obtener un reemplazo de iones niobio por el ingreso de calcio o bario a la estructura es poco probable debido a la diferencia de tamaños iónicos y de cargas, el corrimiento observado se atribuye al aumento en el grado de ortorrómbicidad de la estructura.

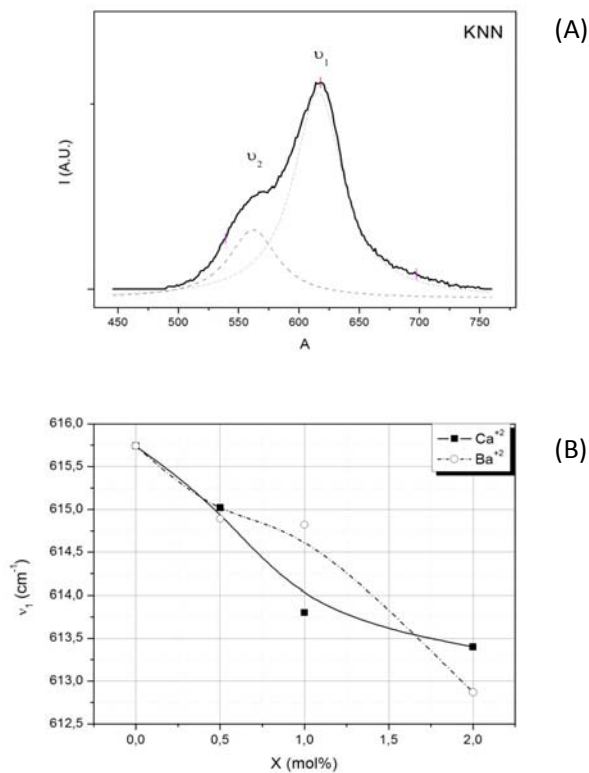


Figura 3.3. A) Ampliación del espectro Raman en el rango de 450 a 760cm⁻¹. Las curvas punteadas representan los números de onda de los modos de vibración A_{1g} (ν₁) y E_g (ν₂). B) Valores de los números de onda de los modos de vibración A_{1g} (ν₁) en función de la concentración de Ca y Ba.

En la Tabla 3.1 se observa que, a excepción del sistema con el menor contenido de Ba, en todos los casos se registró un descenso en la densidad de la muestra con el agregado del aditivo. En lo que respecta a la morfología del KNN puro, se aprecian granos de forma cúbica facetados equiaxiales con una distribución bimodal de tamaños (Figura 3.4). La adición de 0,5%mol de Ca no produce cambios apreciables en la microestructura del material. La adición de 1%mol de Ca ocasiona un crecimiento de los granos cúbicos y rastros de una fase líquida. La adición de 2%mol de Ca genera una distribución bimodal de granos, los granos de mayor tamaño (~9 μ m) presentan una morfología cúbica y rectangular facetada, los granos de menor tamaño (~3 μ m) poseen una morfología cúbica con caras redondeadas.

Tabla 3.1. Valores de densidad, porosidad, propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de KNN puro y dopado con Ca y Ba.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)	ϵ' (10kHz)	tan δ (10kHz)	d33
KNN puro	4,28 \pm 0,19	5,75 \pm 2,45	352	0,13	86
KNN + 0,5%Ba	4,33 \pm 0,07	4,21 \pm 1,72	366	0,08	90
KNN + 1,0%Ba	4,02 \pm 0,08	12,18 \pm 2,31	332	0,09	-
KNN + 2,0%Ba	4,01 \pm 0,07	12,62 \pm 2,03	244	0,13	-
KNN+ 0,5%Ca	4,26 \pm 0,08	6,01 \pm 1,95	293	0,06	105
KNN + 1,0%Ca	4,20 \pm 0,06	7,37 \pm 1,66	225	0,08	-
KNN + 2,0%Ca	4,02 \pm 0,15	12,24 \pm 4,16	299	0,10	-

Los cerámicos de KNN que contienen el agregado 0,5%mol de Ba presentaron un importante crecimiento de granos (valor medio ~4 μ m) y la presencia de una fase vítrea, responsable del aumento de densidad en relación al KNN puro. Con la adición de 1%mol de Ba se genera una distribución bimodal de tamaños de granos (~3 μ m y ~8 μ m). La estructura es similar a la de los cerámicos de KNN puro, con la particularidad de presentar un crecimiento exagerado de los granos de mayor tamaño y un aumento en la porosidad. Las muestras de KNN con el agregado de 2%mol Ba registran granos cúbicos facetados con una distribución bimodal, cuyo tamaño medio resulta superior al del KNN puro.

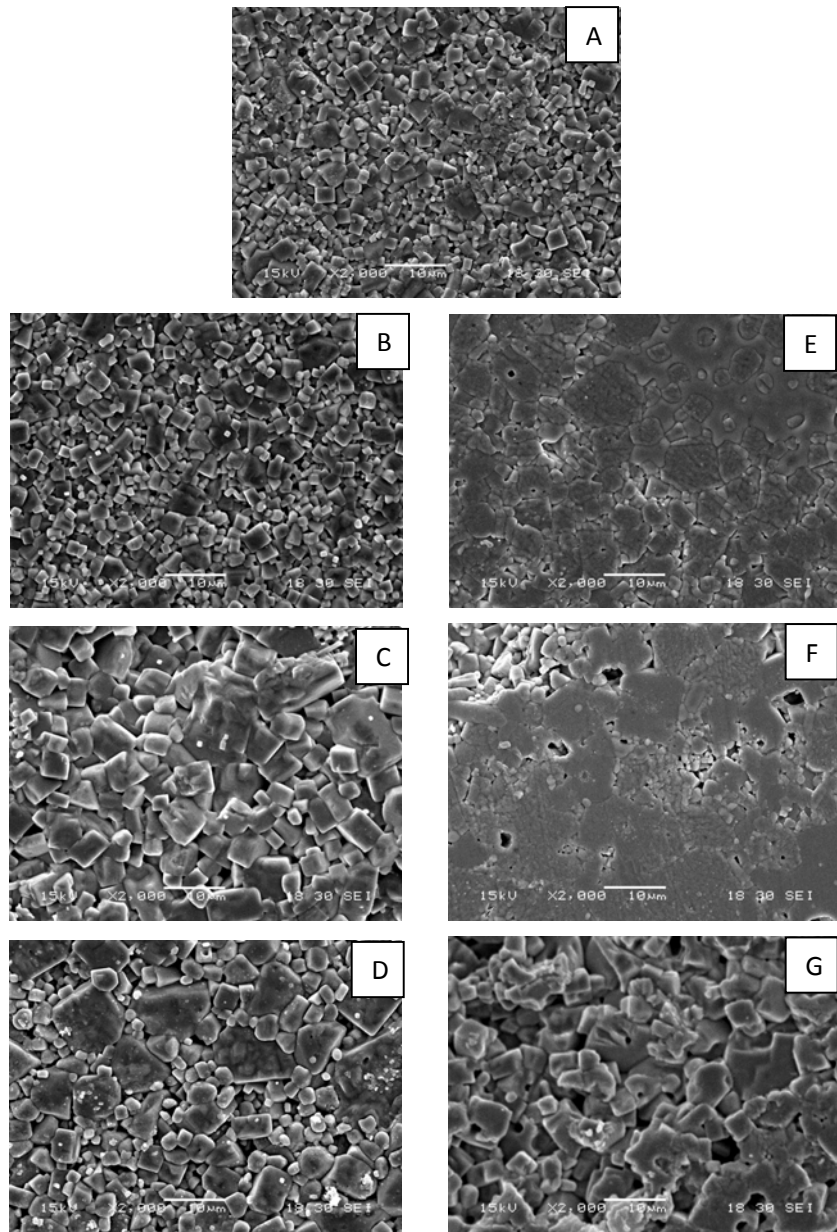


Figura 3.4. Micrografías obtenidas mediante SEM de cerámicos de KNN puro (A) y KNN dopado con 0,5%mol, 1%mol y 2%mol Ca (B,C,D) y Ba (E,F,G).

Para explicar los cambios observados con el agregado de bario, se debe considerar que este catión tiene la posibilidad de sustituir al potasio debido a la similitud de radios iónicos (Ba^{2+} , 135pm y K^{1+} , 138pm) y generar vacancias catiónicas para compensar las cargas luego del reemplazo. Se ha reportado que el exceso de potasio tiene una tendencia a formar fases secundarias de nobiatos de potasio (Rubio Marcos, F.,

2009). De este modo, cuando el contenido de aditivo es bajo, se forma una fase secundaria líquida que asiste el proceso de sinterizado y mejora la densidad del material. El exceso de aditivo produce un aumento en el contenido de potasio fuera de la estructura perovskita que genera un mayor contenido de fase secundaria. Esta fase también podría alojar parte del bario que no puede ser incorporado a la estructura de la fase KNN. Según reportes previos, esta fase secundaria posee una densidad menor que la fase perovskita (Rubio Marcos, F., 2009) y junto con el aumento de porosidad debido a la volatilización de los elementos alcalinos son responsables de la menor densidad de las muestras sinterizadas.

Para explicar los resultados obtenidos cuando se adiciona el calcio, se debe considerar que el calcio sustituye fundamentalmente al sodio debido a sus similitudes en radios y cargas (Ca^{2+} , 100pm y Na^{1+} , 102pm) y genera vacancias catiónicas para compensar las cargas. A bajos contenidos de calcio se produce una pequeña variación en la densidad del material, dado que el calcio ocupa lugares del sodio y completa posibles deficiencias producidas por la volatilización del sodio. A mayores contenidos de calcio, este aditivo incentiva la expulsión y volatilización del sodio y, en consecuencia, se observa una disminución en la densidad de las muestras. En contenidos muy altos de calcio, el potasio es segregado fuera de la estructura y forma una fase líquida durante el sinterizado que favorece el crecimiento de los granos. Por otra parte, la volatilización del sodio y la presencia de la fase secundaria, de menor densidad, disminuyen la densidad del material.

3.3. PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS

La permitividad real y la tangente de pérdidas en función de la frecuencia y del contenido de dopante se muestran en la Figura 3.5. 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, característico de los materiales policristalinos. Adicionalmente se observa un proceso de relajación a alta frecuencia (5 ~MHz) asociado a un fenómenos de relajación dipolar.

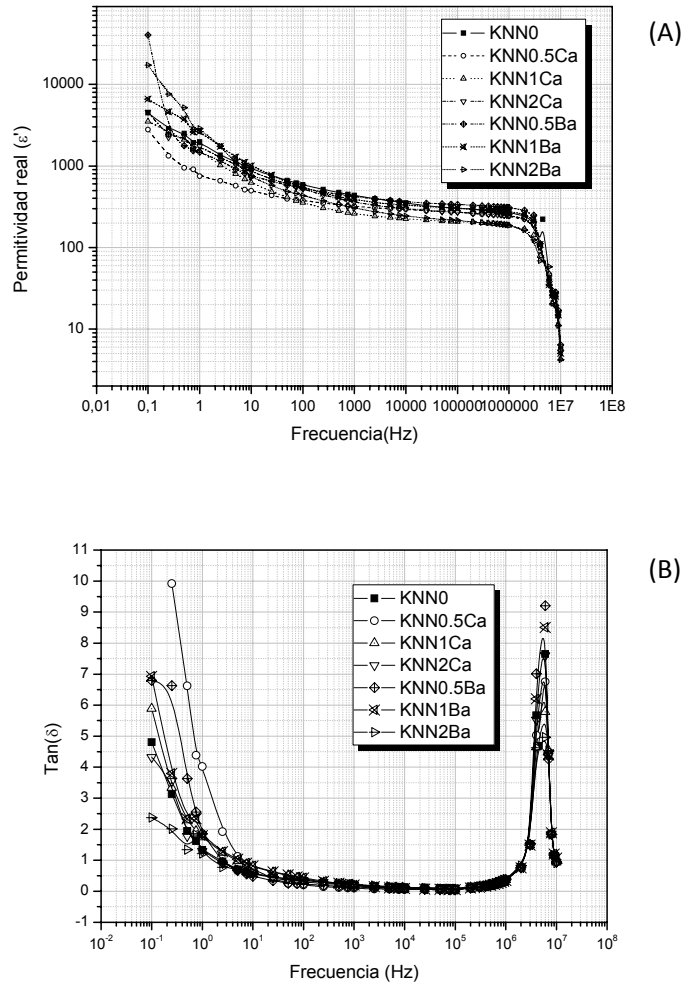


Figura 3.5. Variación de permitividad real (A) y tangente de pérdida (B) como función de la frecuencia y la concentración de Ba y Ca (a temperatura ambiente).

En la Tabla 1 se presentan los valores de permitividad real (ϵ'), tangente de pérdida ($\tan\delta$) y constante piezoeléctrica (d_{33}) para KNN con distintos porcentajes de calcio y bario. La incorporación de estos dopantes en baja proporción mejora las propiedades dieléctricas. Se observa una disminución del factor de pérdidas dieléctricas y un incremento en los valores de constante piezoeléctrica.

En el caso de los cerámicos de KNN con el agregado de 0,5%mol de Ba, se aprecia una mejora en las propiedades dieléctricas. Esta mejora se asocia a un incremento en la densidad del material. Por otro lado, el leve aumento de la constante

piezoeléctrica se relaciona con la formación de una fase secundaria que no posee características ferroeléctricas. Cuando se adicionaron mayores concentraciones de bario, se produjo un drástico aumento en la porosidad de las muestras que imposibilitó el proceso de polarización previo a la determinación de la constante piezoeléctrica.

Los cerámicos basados en KNN con el agregado de 0,5%mol de Ca presentaron un valor de permitividad real menor que el de los cerámicos de KNN puro, debido a un leve descenso en la densidad de las muestras. Por otra parte, se registra un esperable incremento de la constante piezoeléctrica debido a la generación de vacancias catiónicas. Con el incremento de dopante se produce una caída en la densidad y aumento de la porosidad que imposibilitó la polarización de las muestras.

Las muestras de KNN con el agregado de 0,5%mol de Ca o 0,5%mol de Ba fueron analizadas bajo la aplicación de un campo eléctrico variable a partir del cual se confirmó su comportamiento ferroeléctrico. En la Figura 3.6 se muestra el ciclo de histéresis de polarización de la muestra de KNN puro y dopado en función de un campo eléctrico variable de $E_p = 35$ kV/cm a 50 Hz y temperatura ambiente. La muestra de KNN puro muestra una polarización remanente (P_r) de $13,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; un campo eléctrico coercitivo (E_c) 17,3 kV/cm y una polarización de saturación (P_s) de $18,25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Por otra parte, la muestra de KNN con el agregado de 0,5%mol de Ba y la de KNN con la adición de 0,5%mol de Ca presenta una polarización remanente de $14,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, un campo eléctrico coercitivo (E_c) de 12,8 kV/cm y 12,4 kV/cm y una polarización de saturación (P_s) de $20,08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $24,14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente. A su vez, se realizó una ponderación de las áreas del ciclo de histéresis para cada uno de los sistemas lo cual permitió reafirmar el efecto ablandador de calcio y bario en su adición en baja proporción.

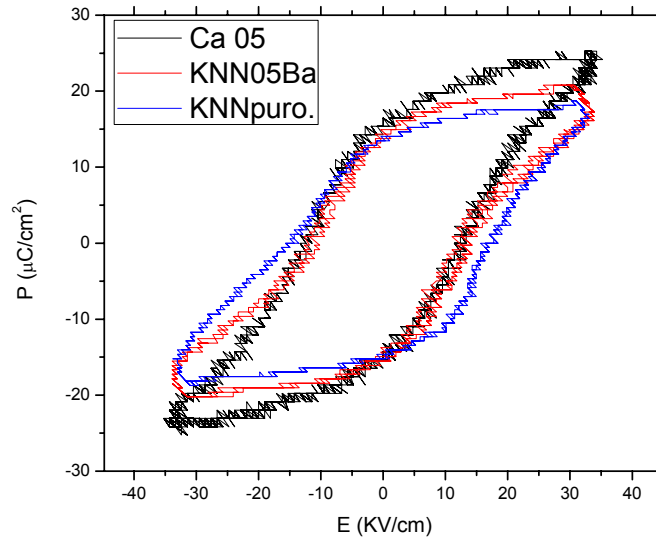


Figura 3.6. Ciclo de histéresis de KNN dopado con 0 o 0.5% mol de Ba y Ca. Condiciones de medición: campo eléctrico variable a 35 kV/cm y frecuencia de 50Hz, temperatura ambiente.

3.4. CONCLUSIONES PARCIALES

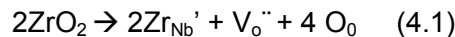
A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que al adicionar $CaCO_3$ o $BaCO_3$ durante la formación de la fase $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, se produce el reemplazo de iones Na^+ o de K^+ (por iones Ca^{2+} y Ba^{2+}) con la formación de vacancias catiónicas y, el consecuente efecto ablandador del sistema. En este proceso también se genera una fase líquida que modifica las propiedades finales de estas muestras. La adición de estos óxidos en altos contenidos, aumenta el reemplazo en las posiciones "A" e incrementa la proporción de potasio y sodio que son segregados de la estructura. El sodio que es liberado tiende a volatilizarse y a aumentar el grado de porosidad de las muestras. De este modo, se produce un notable deterioro en las propiedades finales de estos dispositivos. De este balance entre incremento en la densidad, el contenido de fases secundarias y la pérdida de alcalinos por volatilización, se concluye que las mejores propiedades se encuentran para las menores concentraciones de $CaCO_3$ o $BaCO_3$ adicionadas.

CAPÍTULO IV

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ZrO₂ SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia el efecto del dopado de cerámicos basados en KNN con cationes de circonio (Zr⁴⁺, 72 pm) en distintas proporciones durante la formación de la fase KNN. Debido al radio iónico del niobio (Nb⁵⁺, 64pm), se espera que el circonio entre sustitucionalmente en su posición B y que las cargas generadas se compensen mediante la formación de vacancias de oxígeno.



El exceso de vacancias de oxígeno dificultaría tanto la polarización como la despolarización de los dipolos y, en consecuencia, “endurecería” las propiedades del material. De este modo, la constante dieléctrica, las pérdidas dieléctricas y la constante piezoeléctrica disminuirían (Li, H.2008).

Trabajos previos han demostrado que la adición de pequeños contenidos de óxido de circonio a la fase KNN, limita el crecimiento de los granos durante el proceso de sinterizado. Este refinamiento de la microestructura fue atribuido a dos procesos. Por un lado, las partículas de circonia localizadas en las uniones de granos, disminuyen la movilidad de los bordes de grano. Por otro lado, se detectó un mayor enriquecimiento en la región de los bordes de grano con circonio respecto al interior de los granos, debido a la limitada solubilidad del circonio en la red de perovskita. Esta estructura defectos presente en la región del borde de grano también podría limitar su movilidad durante el proceso de sinterizado (Malic, B. y col. 2005). Otros trabajos, han demostrado que si bien la densificación de los cerámicos libres de plomo es mejorada por la adición de circonia, la pérdida de los elementos alcalinos por evaporación no es eliminada (Lévêque, G. y col. 2011).

En base a estos estudios previos, en este capítulo, se analizó la evolución estructural y microestructural y su reflejo en las propiedades finales de los cerámicos obtenidos a partir del agregado de óxido de circonio en distintas proporciones (0,5; 1 y 2 %mol de Zr^{4+}) en la etapa de formación de la fase $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN).

4.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

En la Figura 4.1 se aprecian los espectros de difracción de rayos X del KNN dopado con diferentes porcentajes de circonio (0 a 2 %mol). Los espectros nos permiten identificar la presencia de una fase rica en KNN con estructura tipo perovskita ortorrómbica. También se perciben picos asociados a la presencia de fases secundarias las cuales pueden asignarse a los siguientes niobatos de potasio $K_2Nb_8O_{21}$ (JCPDS 031-1060) y K_3NbO_4 (JCPDS 014-0283). Asimismo, se observan coincidencias con los picos asociados a ZrO_2 (JCPDS 005-0543) que indican que parte del ZrO_2 queda fuera de la estructura del KNN.

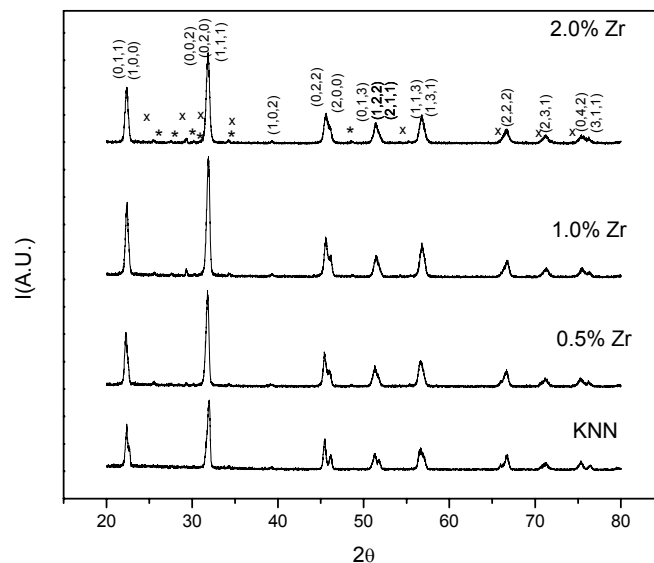


Figura 4.1. Patrón de DRX de KNN puro y KNN con el agregado de distintos contenidos de Zr. (*) Picos correspondientes a fases secundarias de composición $K_2Nb_8O_{21}$ (JCPDS 031-1060) y K_3NbO_4 (JCPDS 014-0283). (X) Picos correspondientes a ZrO_2 .

Al analizar los picos existentes entre $44,75^\circ < 2\theta < 46,5^\circ$ correspondientes a los planos (0 0 2) y (2 0 0) se puede afirmar en todos los casos presenta una estructura

mayoritariamente ortorrómbica en coexistencia con una baja proporción de fase tetragonal.

Para completar el análisis estructural, las muestras se analizaron mediante microespectroscopía Raman, en el rango entre $100\text{-}900\text{cm}^{-1}$ (Figura 4.2). En la figura se observan cuatro bandas de vibración principales asociadas al octaedro NbO_6 . Éstas se localizan aproximadamente a 250cm^{-1} , 560cm^{-1} , 615cm^{-1} y 860cm^{-1} y se las puede identificar como ν_5 , ν_2 , ν_1 y $\nu_1+\nu_5$. El modo de vibración de especial interés es el $A_{1g}(\nu_1)$ por ser el modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro.

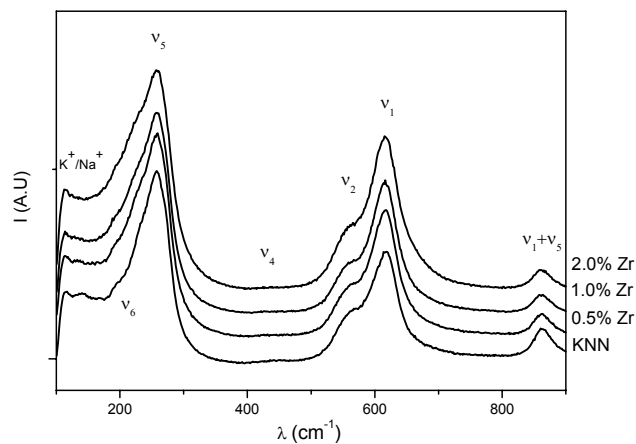


Figura 4.2. Espectro Raman para KNN puro (0%) y KNN-dopado con Zr como función de la concentración de aditivo (0 a 2%mol).

En la Figura 4.3 se presenta la región del espectro en el rango $450\text{-}760\text{cm}^{-1}$, donde se realizó la deconvolución mediante dos funciones Lorentzianas. Se puede observar que el número de onda del modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ sufre un cambio muy pequeño con el incremento en el contenido de aditivo. Ésto sugiere que la fuerza de enlace entre el catión ocupando la posición B y los oxígenos coordinados se mantiene prácticamente sin variación. Este hecho se relaciona con un bajo grado de sustitución, y con las cercanías en los radios iónicos entre el Nb^{5+} (64pm) y la Zr^{4+} (72pm) que no produce una distorsión en los enlaces B-O.

En lo que respecta a la microestructura de los cerámicos de KNN puro, ésta presenta granos de forma cúbica facetados equiaxiales con una distribución bimodal de tamaños, su tamaño medio es de $3\mu\text{m}$ (ver Figura 4.4). La adición de 0,5%mol de Zr genera un cambio apreciable en la microestructura del material. Se observa una distribución muy acotada de granos cúbicos equiaxiales facetados con una media del

orden de $1\mu\text{m}$. Por otro lado, se aprecian trazas de fase vítrea y una muy baja porosidad. En este sentido, el KNN con 1%mol Zr posee una microestructura similar a la de KNN con 0,5%mol Zr aunque posee una mayor proporción de fase vítrea. Con la adición de 2%mol de Zr se registra un pequeño crecimiento de los granos y la presencia de un mayor contenido de fase vítrea.

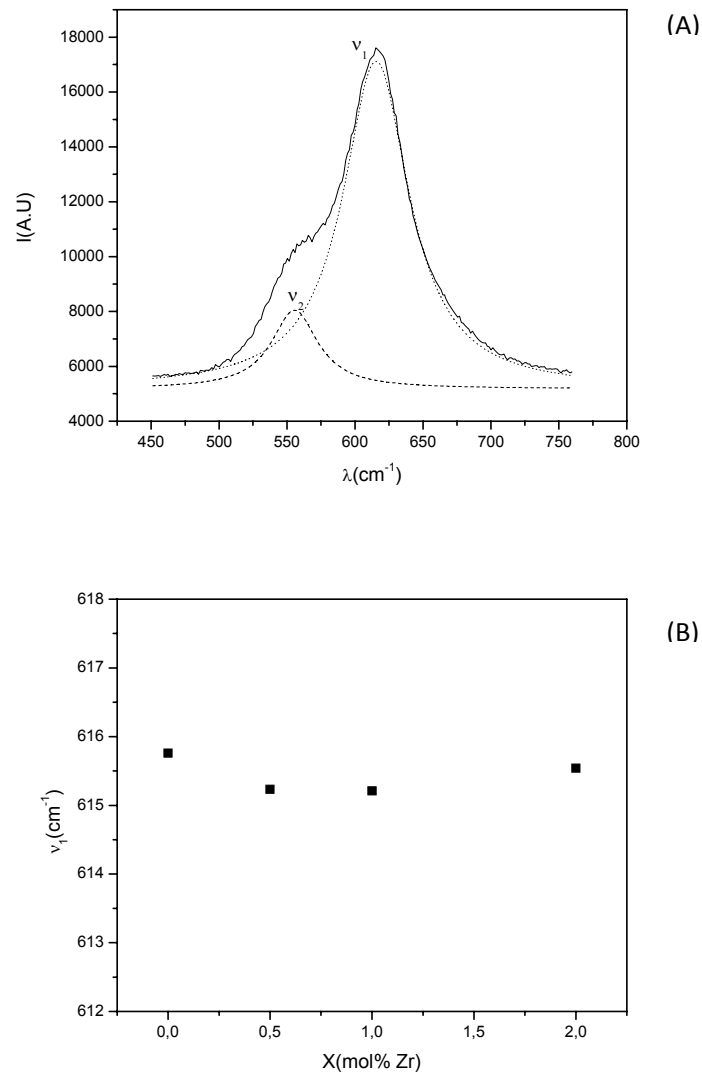


Figura 4.3. A) Ampliación del espectro Raman en el rango de $450\text{-}760\text{cm}^{-1}$. Las curvas punteadas representan los números de onda de los modos de vibración A_{1g} (ν_1) y E_g (ν_2). B) Valores de los números de onda de los modos de vibración A_{1g} (ν_1) en función de la concentración de Zr.

En la Tabla 4.1 se puede ver cómo la densidad aumenta con la adición de circonio a consecuencia de este refinamiento en el tamaño de granos y formación de fase vítrea.

Tabla 4.1. Valores de densidad, propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de KNN puro y dopado con Zr.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)	ϵ' (10kHz)	tan δ (10kHz)	d_{33}
KNN puro	4,28±0.19	5,75±2,45	352	0,13	86
KNN 0,5%Zr	4,37±0,01	3,28±0,31	452	0,065	115
KNN 1,0%Zr	4,41±0,06	2,12±1,34	450	0,076	108
KNN 2,0%Zr	4,32±0,086	4,58±2,09	458	0,070	73

El refinamiento de los granos puede asociarse a inclusiones de ZrO₂ que inhiben el crecimiento de los mismos (Malic, B. y col. 2005). La fase líquida es formada durante el sinterizado cuando se produce un exceso de niobio. Este exceso puede relacionarse con la sustitución de iones Zr⁴⁺ en posiciones de Nb⁵⁺ que tienden a segregar este aditivo fuera de los granos de KNN. Este efecto es más importante a medida que se incrementa el contenido de circonia adicionado. En este caso, si bien se forma una fase líquida durante el sinterizado, el efecto restrictivo de las partículas de circonia impide el crecimiento de los granos.

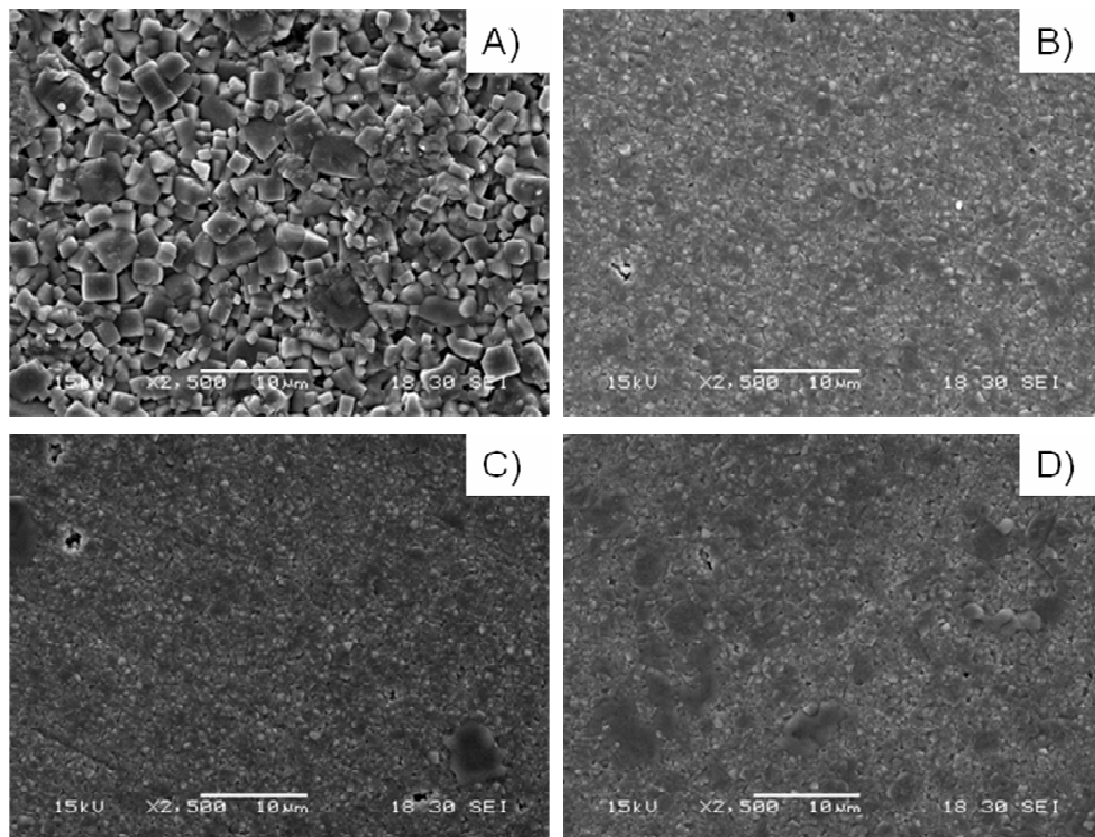


Figura 4.4. Micrografías obtenidas mediante SEM de cerámicos de KNN (A) puro y KNN dopado con 0,5% mol (B), 1%mol (C) y 2%mol (D) de Zr.

4.3. PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS

La parte real de la permitividad y la tangente de pérdida como función de la frecuencia y del contenido de dopante se muestra en la Figura 4.5. 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. Adicionalmente se observa un proceso de relajación a alta frecuencia (5 ~MHz) asociado a un fenómeno de relajación dipolar. En estas muestras se observa que el agregado de óxido de circonio produce un aumento en permitividad real que se asocia con el mayor grado de densificación del material.

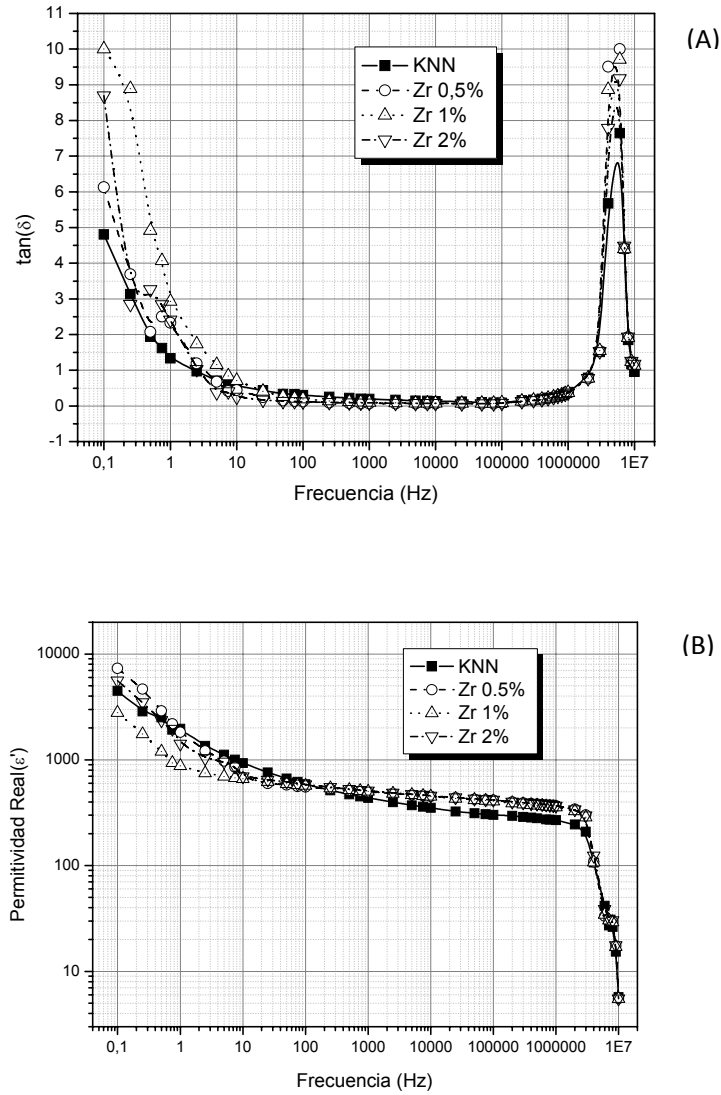


Figura 4.5. Variación de la tangente de pérdida (A) y la parte real de la permitividad (B) en función de la frecuencia y la concentración de Zr (a Temperatura ambiente).

En la Tabla 4.1 se presentan los valores de parte real de la permitividad (ϵ'), tangente de pérdida ($\tan\delta$) y constante piezoelectrica (d_{33}) de KNN con diferentes porcentajes de Zr (0 a 2%mol). Se observa que la incorporación de este dopante mejora las propiedades dieléctricas de este cerámico, a través de un aumento en el valor de la permitividad real relativa y una disminución del factor de pérdidas. Los valores más altos de constante piezoelectrica se hallaron con el menor porcentaje de Zr adicionado. Esta mejora en las propiedades se condice con el aumento de densidad registrado.

Las muestras de KNN dopadas con circonio 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 de KNN puro y dopado en función de un campo eléctrico variable de $E_p = 35$ kV/cm a 50 Hz a temperatura ambiente. El KNN puro muestra una polarización remanente (P_r) de $13,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, la cual resulta mayor que las de KNN dopado con 0,5%mol, 1%mol y 2%mol de Zr ($6,43$; $5,85$ y $8,19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente). El campo eléctrico coercitivo (E_c) para KNN dopado con 0 a 2%mol Zr, así como los valores de polarización de saturación (P_s) fueron $17,3$; $12,0$; $11,32$; $11,92$ kV/cm y $18,25$; $12,87$; $11,70$ y $14,05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente

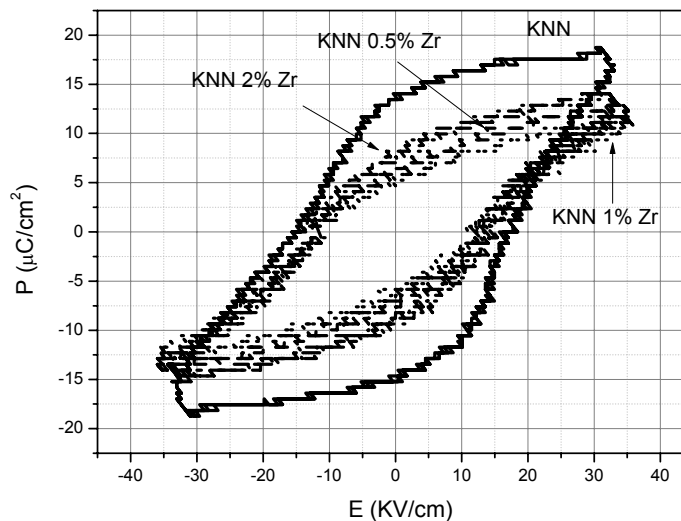


Figura 4.6. Ciclo de histéresis de KNN con el agregado de diversos contenidos de Zr. Condiciones de medición: campo eléctrico variable a 35 kV/cm y frecuencia de 50Hz, temperatura ambiente.

A partir de la disminución del valor del campo coercitivo y de la energía involucrada en la polarización y despolarización de las muestras, se determina que el agregado de ZrO_2 produce un efecto “ablandador” sobre las propiedades ferroeléctricas del KNN. Este resultado se contradice con la posibilidad de sustitución del Zr^{4+} en posiciones “B” del Nb^{5+} en la estructura, que generarían un efecto endurecedor en las propiedades ferroeléctricas del material. En este caso, la contribución del aumento en la densidad del material, resulta decisiva sobre el comportamiento final de estos dispositivos.

La disminuci3n en la porosidad de las muestras facilita el movimiento de los dipolos dentro del material y reduce las p3rdidas el3ctricas y energ3ticas.

4.4 CONCLUSIONES PARCIALES

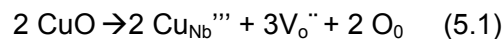
A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que al adicionar ZrO₂, una parte del Zr⁴⁺ ingresa sustitucionalmente a las posiciones B de la red y gran parte del 3xido de circonio se aloja en los bordes de grano granos. Este 3ltimo efecto dificulta el crecimiento de granos, a la vez que produce un mejor empaquetamiento con el consecuente aumento en la densidad. A su vez, a medida que aumenta la concentraci3n de dopante, aumenta el reemplazo en las posiciones B y se incrementa la proporci3n de niobio que tiende a formar una fase l3quida. El aumento de densidad hace que las propiedades diel3ctricas y piezoelectricas del material mejoren. Por otro lado, a medida que se incrementa el contenido de aditivo se genera una mayor cantidad de fases secundarias (part3culas de circonia segregadas en la microestructura y fase v3treas) que carecen de efecto piezoelectrico. De este balance entre incremento en la densidad y el contenido de fases secundarias, se concluye que las mejores propiedades se encuentran para las menores concentraciones de ZrO₂ adicionadas.

CAPÍTULO V

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE CuO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia el efecto del agregado de óxido de cobre (CuO) en distintas proporciones durante la formación de la fase KNN. Debido al radio iónico Cu²⁺ (87 pm) y del Nb⁵⁺ (78pm), se espera que este aditivo reemplace sustitucionalmente al Nb⁵⁺ y se generen vacancias de oxígeno para compensar el exceso de cargas negativas que se produce en la sustitución. Según la notación de Kroeger–Vink este dopado con CuO con formación de vacancias de oxígeno puede representarse por la siguiente ecuación:



Acorde a trabajos previos, este exceso de vacancias de oxígeno, que disminuye el volumen de la celda unidad, tendería a endurecer las propiedades del material (Marandian Hagh, N. y col.). De este modo, la constante dieléctrica, la pérdida dieléctrica y la constante piezoeléctrica deberían disminuir, y la polarización o despolarización de las muestras debería presentar una mayor dificultad. Por otro lado, es posible que el cobre también se incorpore sustitucionalmente en posiciones A (Na⁺ (116pm) y K⁺ (152pm)), reemplazando al Na⁺, lo cual generaría un exceso de cargas positivas y consecuentemente un generación de vacancias catiónicas. Esta sustitución induciría un efecto “ablandador” y llevaría a un aumento de los valores de constante dieléctrica, pérdida dieléctrica y constante piezoeléctrica (Li H., 2008; Saho B. y col., 2012). Otro efecto que puede producir la adición de cobre, es una disminución en la temperatura de sinterizado debido a la formación de una fase líquida durante el sinterizado (Zhao, Y. y col., 2011; Jo W. y col. 2011)

En base a estos estudios, en este capítulo se analizó la evolución estructural y microestructural y su reflejo en las propiedades finales de cerámicos obtenidos a partir del agregado de CuO en distintas proporciones (0,5; 1 y 2 %mol de Cu^{2+}) en la etapa de formación de la fase $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN).

5.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

En la Figura 5.1 se presentan los espectros de difracción de rayos X de las muestras de KNN puro y dopado con diferentes porcentajes de Cu^{2+} (0,5 a 2 %mol). Los espectros permiten identificar la presencia de una fase KNN con estructura perovskita ortorrómbica. También se perciben picos asociados a fases secundarias las cuales pueden asignarse a los niobatos de potasio $K_2Nb_8O_{21}$ (JCPDS 031-1060) y K_3NbO_4 (JCPDS 014-0283). La existencia de estas fases secundarias, a pesar de que sean en baja proporción, nos indica que durante el sinterizado se produjo la volatilización de sodio, lo cual generó la formación de estos niobatos de potasio a consecuencia de la deficiencia de sodio.

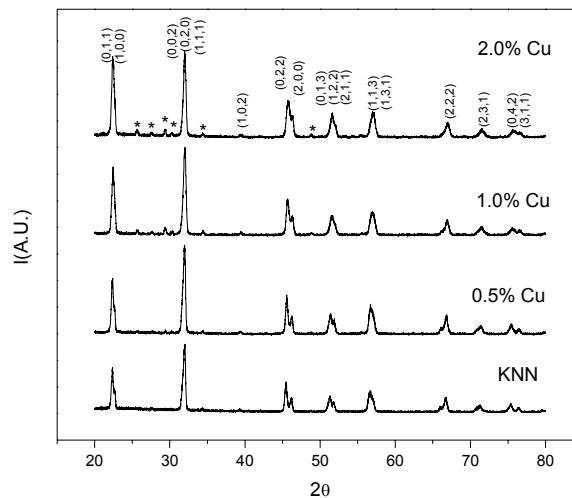


Figura 5.1. Espectros de DRX de KNN puro y KNN dopado con Cu. (*) Picos correspondientes a fases secundarias de composición $K_2Nb_8O_{21}$ (JCPDS 031-1060) y K_3NbO_4 (JCPDS 014-0283).

Al analizar los picos existentes entre $44,75^\circ < 2\theta < 46,5^\circ$ correspondientes a los planos (0 2 2) y (2 0 0) se puede asegurar que la estructura en todos los casos es mayoritariamente ortorrómbica en coexistencia con una fase tetragonal.

Para completar el análisis estructural, las muestras se analizaron mediante microespectroscopía Raman. En el rango entre $100-900\text{cm}^{-1}$ (Figura 5.2), se observan cuatro bandas de vibración principales asociadas al octaedro NbO_6 . Éstas se localizan aproximadamente a 250cm^{-1} , 560cm^{-1} , 615cm^{-1} y 860cm^{-1} y se las identifica como ν_5 , ν_2 , ν_1 y $\nu_1+\nu_5$. El modo de vibración de especial interés es el $A_{1g}(\nu_1)$ por ser el modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro.

En la Figura 5.3 se presenta la región del espectro en el rango $450-760\text{cm}^{-1}$, donde se realizó la deconvolución mediante dos funciones Lorentzianas. Se puede apreciar que el número de onda del modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ disminuye con el incremento de dopante. Lo que sugiere que la rigidez de enlace entre el catión ocupando la posición B y los oxígenos coordinados se hace más débil. Este hecho puede justificarse con el aumento en el grado de ortorrumbicidad generado con el agregado de dopante, lo cual produce un aumento entre la distancia de catión en la posición B con sus oxígenos coordinados. Por otro lado, la generación de vacancias de oxígeno hace que la distancia Nb-oxígeno aumente y así la rigidez disminuya (Yang W. y col 2010).

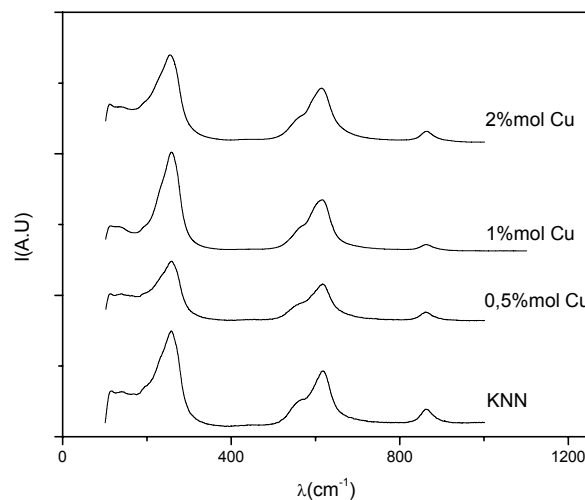


Figura 5.2. Espectro de Raman para KNN puro (0%) y KNN-dopado de Cu como función de la concentración de aditivo (0 a 2%mol).

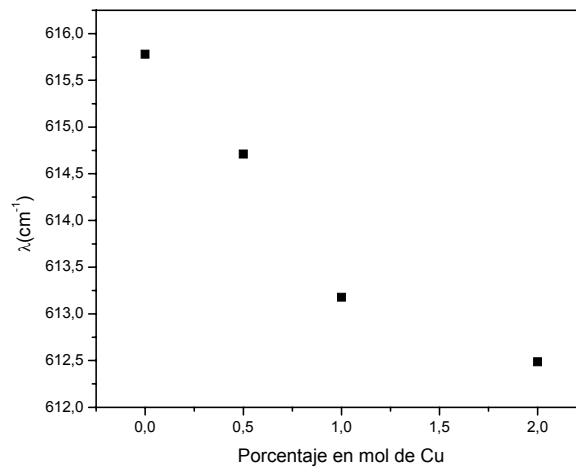


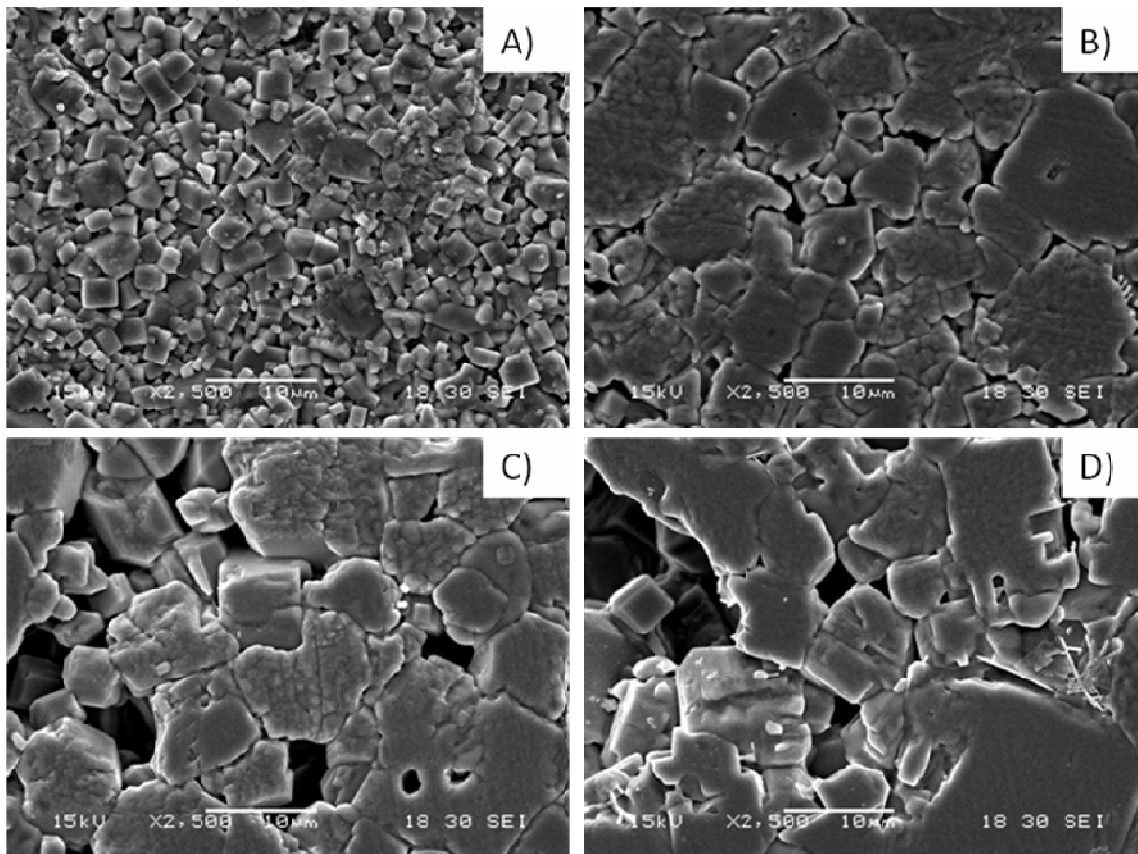
Figura 5.3. Valores de los números de onda de los modos de vibración $A_{1g} (\nu_1)$ en función de la concentración de Cu.

En la Tabla 5.1, se observan los valores de densidad y porosidad de KNN con diferentes porcentajes de cobre. En todos los casos, se aprecia que el agregado de CuO produce un aumento en la porosidad de las muestras. En la Figura 5.4, se observa que la adición de cobre modifica notablemente la microestructura del cerámico. Se produjo un importante crecimiento de los granos y aumento en la porosidad que se incrementa con el agregado de dopante.

Como se esperaba parte del CuO formó una fase líquida que favoreció el crecimiento de los granos y, al mantenerse una temperatura de sinterizado en 1125°C , se generó un crecimiento desproporcionado de los mismos. La presencia de poros de gran tamaño indica que se ha producido un “escurrimiento” de la fase líquida formada, debido a la temperatura de sinterizado. Otros autores han determinado que el aumento en el contenido de CuO disminuye la temperatura requerida para el sinterizado, alcanzándose valores cercanos a los 950°C (Jo W. y col 2011).

Tabla 5.1. Valores de densidad, propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de KNN puro y dopado con Cu.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)	ϵ' (10kHz)	$\tan\delta$ (10kHz)	d_{33}
KNN Puro	4,28±0,19	5,75±2,40	352	0,130	86
KNN 0,5%Cu	4,24±0,09	6,39±2,20	277	0,044	60
KNN 1,0%Cu	4,20±0,02	7,30±0,61	223	0,023	-
KNN 2,0%Cu	4,14±0,06	8,90±1,61	232	0,018	-

**Figura 5.4.** Micrografías obtenidas mediante SEM de KNN puro (A) y KNN dopado con 0,5%mol, 1%mol y 2%mol de Cu (B,C,D).

5.3. PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS

En la Figura 5.5 se presentan la parte real de la permitividad y la tangente de pérdida como función de la frecuencia y del contenido de dopante. 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, característico de los materiales policristalinos. Adicionalmente, se observa un proceso de relajación a alta frecuencia (5 ~MHz) asociado a un fenómeno de relajación dipolar.

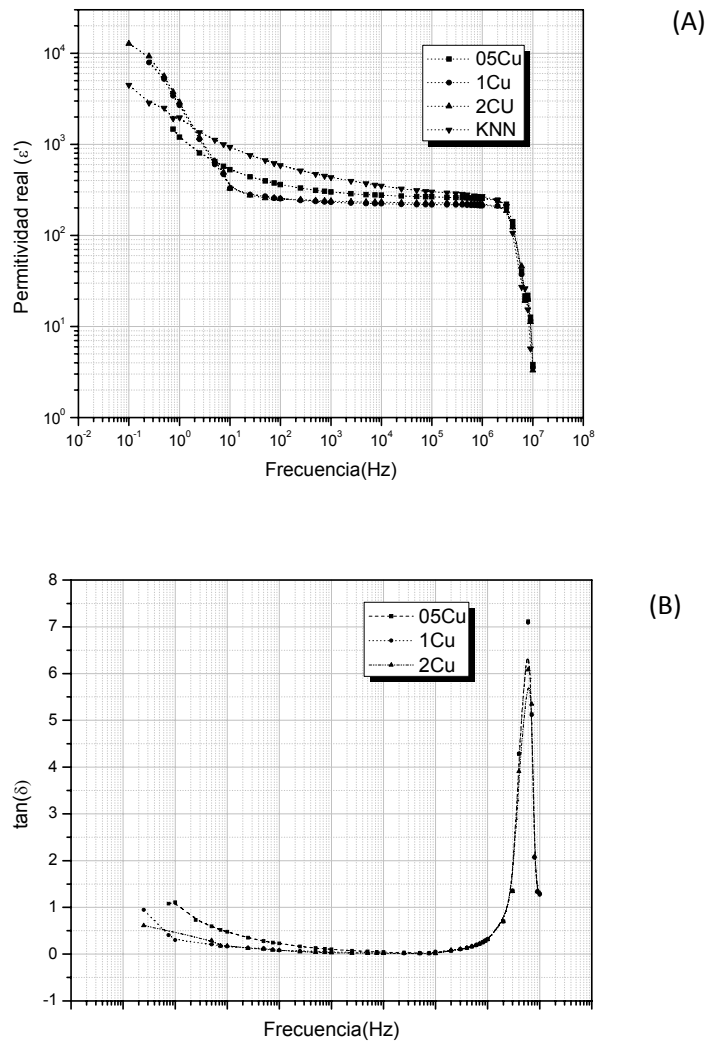


Figura 5.5. Variación de la permitividad real (A) y la tangente de pérdida (B) como función de la frecuencia y la concentración de Cu (a Temperatura ambiente).

En lo que respecta al efecto del dopante, las muestras con mayor proporción de cobre, presentaron una dependencia mas marcada con la frecuencia y menores valores de permitividad real debido a su mayor porosidad. En ningún caso se aprecia que el cobre influyera notoriamente la frecuencia de relajación.

En la Tabla 5.1 se presentan los valores de constante dieléctrica, tangente de pérdida y constante piezoeléctrica con distintos porcentajes de cobre. La incorporación de este aditivo disminuye tanto las propiedades dieléctricas como las piezoeléctricas. Estos resultados reflejan un “endurecimiento” en las propiedades eléctricas del material lo que permite reforzar la hipótesis de que el Cu^{+2} sustituye al Nb^{+5} . El notorio aumento de la porosidad con la incorporación del aditivo imposibilitó la polarización de las muestras con concentraciones superiores a 0,5%mol de Cu debido a la rotura dieléctrica de la pastilla al someterla a grande campos.

Para confirmar el comportamiento ferroeléctrico, las muestras de KNN dopadas con 0,5%mol de Cu fueron analizadas bajo la aplicación de un campo eléctrico variable. En la Figura 5.6, se muestra el ciclo de histéresis de polarización de KNN puro y dopado con cobre en función de un campo eléctrico variable de $E_p = 35$ kV/cm a 50 Hz a temperatura ambiente. El KNN puro muestra una polarización remanente (P_r) de 13,75 $\mu C/cm^2$, la cual resulta menor que las de KNN dopado con 0,5%mol de Cu (22 $\mu C/cm^2$). El campo eléctrico coercitivo (E_c) para KNN puro y dopado con 0,5%mol de Cu fueron 17,3 y 22 kV/cm, respectivamente. A su vez los valores de polarización de saturación (P_s) fueron de 18,25; 26 $\mu C/cm^2$ para KNN puro y dopado con 0,5%mol de Cu.

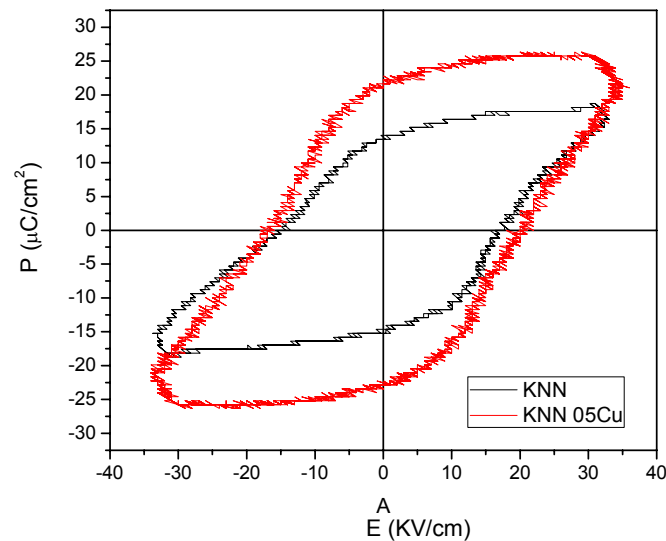


Figura 5.6. Ciclo de histéresis de KNN dopado con 0 y 0,5% mol de Cu a temperatura ambiente. Condiciones de medición: campo eléctrico variable a 35 kV/cm y frecuencia de 50Hz.

En este caso se visualiza claramente el efecto endurecedor de la adición de cobre el cual produce un aumento de la polarización remanente y del campo coercitivo así como de la energía involucrada en el ciclo de histéresis.

5.4 CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la incorporación de CuO como aditivo en pequeñas concentraciones actuó como aditivo de sinterizado y como agente aceptor (al ser incorporado en posiciones B y producir vacancias de oxígeno). Este aditivo produjo un endurecimiento ferroeléctrico provocando la disminución de la permitividad y la constante piezoeléctrica. Efectos que fueron acentuados por el incremento en la porosidad de las nuestras dopadas.

Altas concentraciones de CuO dificultaron los procesos de densificación e incrementaron notoriamente la porosidad y las pérdidas dieléctricas. Dicho efecto fue más importante con el aumento de porcentaje de CuO. Este resultado se atribuye a que la temperatura de sinterizado se mantuvo en 1125°C en todas las muestras estudiadas en este trabajo.

Asimismo, se observó que el cobre cumplió la doble función de aditivo de sinterizado al formar una fase líquida durante el tratamiento térmico y de dopante al ingresar dentro de la red de KNN.

En futuros trabajos, se deberá mantener concentración de cobre en 0,5%mol y disminuir la temperatura de sinterizado para lograr las condiciones óptimas de procesamiento.

CAPÍTULO VI

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ZnO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia el efecto de la adición de óxido de cinc (ZnO) a la fase KNN obtenida previamente mediante calcinación. El agregado de óxido de cinc, en una etapa posterior a la formación de la fase KNN, se realiza para hacer un mayor hincapié en su función como agente de sinterizado. Se ha reportado que el agregado de este agente produce la formación de una fase líquida durante el sinterizado que permitiría disminuir las temperaturas de sinterizado y prevenir la volatilización de elementos como el sodio durante este proceso. Sin embargo, también es esperable que el Zn^{2+} (88pm) sustituya al niobio (Nb^{5+} , 78pm), genere vacancias aniónicas (vacancias de oxígeno) para compensar las cargas en la estructura y, consecuentemente, “endurezca” las propiedades del material (Hayati, R. y col. 2010). Por otro lado, otros autores señalan la posibilidad de que el Zn^{2+} entre sustitucionalmente en posiciones “A”, generando así vacancias catiónicas que ablandarían las propiedades del material (Rubio Marcos, F. y col., 2009).

En base a estos estudios, en esta sección se analizó la evolución estructural y microestructural y su efecto sobre las propiedades finales de cerámicos obtenidos a partir del agregado de ZnO en distintas proporciones (0,5 y 1 %mol de ZnO) a la fase $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) y previo a la etapa de sinterizado.

6.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

En la Figura 6.1 se aprecian los espectros de difracción de rayos X del KNN sinterizado con diferentes porcentajes de ZnO (0 a 1 %mol). Los espectros nos permiten identificar la presencia de una fase rica en KNN con estructura perovskita ortorrómbica. También, se perciben unos picos de muy baja intensidad asociados a la presencia de fases

secundarias las cuales pueden asignarse a dos niobatos de potasio: $K_2Nb_8O_{21}$ (JCPDS 031-1060) y K_3NbO_4 (JCPDS 014-0283).

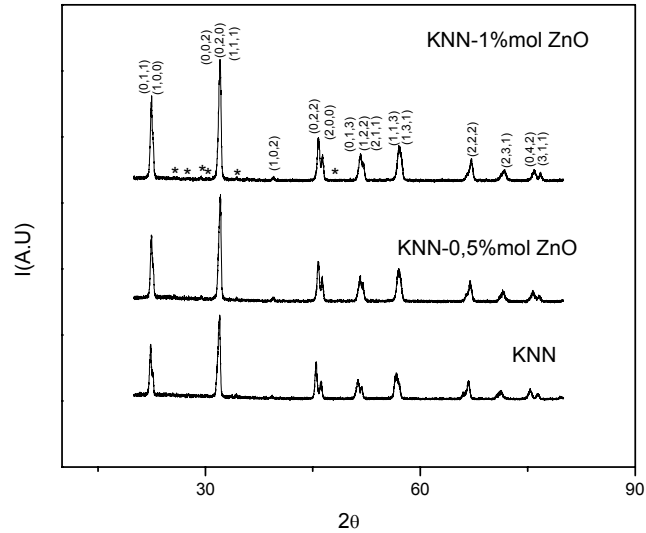


Figura 6.1. Patrón de DRX de KNN puro y KNN con el agregado de distintos contenidos de ZnO.

Al analizar los dos picos de difracción existentes entre $44,75^\circ < 2\theta < 46,5^\circ$ correspondientes a los planos (0 2 2) y (2 0 0) se puede asegurar que la estructura es mayoritariamente ortorrómbica en coexistencia con una fase tetragonal.

Para obtener información adicional del efecto del ZnO sobre la estructura del KNN, se realizó el análisis mediante espectroscopía Raman de las muestras a temperatura ambiente debido a que esta técnica es mucho más sensible a pequeñas variaciones en la red cristalina (Li, H., 2008). Como se ha afirmado anteriormente, para la familia del KNN, las vibraciones activas de Raman 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 (Li, H., 2008). 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.

En el rango entre $100-900\text{cm}^{-1}$ (Figura 6.2), se observan cuatro bandas de vibración principales asociadas al octaedro NbO_6 . Éstas se localizan aproximadamente a

250cm⁻¹, 560 cm⁻¹, 615 cm⁻¹ y 860 cm⁻¹ y se las identifica como ν_5 , ν_2 , ν_1 y $\nu_1+\nu_5$. El modo de vibración de especial interés es el A_{1g}(ν_1) por ser el modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro.

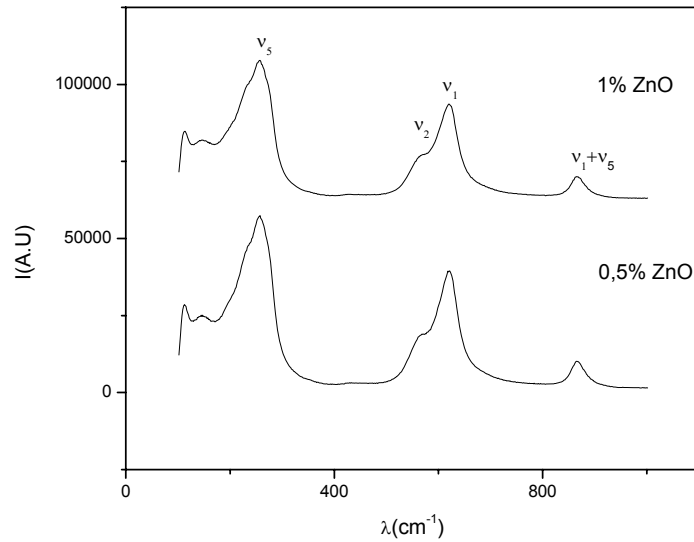
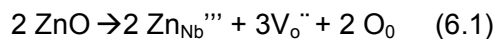


Figura 6.2. Espectro Raman correspondiente a KNN dopado con ZnO como función de la concentración de aditivo (0,5 a 1%mol).

En la Figura 6.3 se muestra la región del espectro en el rango 450-760 cm⁻¹, donde se realizó la deconvolución mediante dos funciones Lorentzianas. Se observa que el número de onda del modo de vibración A_{1g}(ν_1) se desplaza hacia mayores valores con el aumento de ZnO. Lo que sugiere que la rigidez del enlace entre el catión ocupando la posición B y los oxígenos coordinados se vuelven más fuerte. Este hecho puede adjudicárselo a un aumento de tetragonalidad y a la sustitución de iones en posiciones A por cationes Zn²⁺.

Para analizar la hipótesis que indica que el Zn²⁺ entra sustitucionalmente en la posición B de la estructura perovskita, se debe tener en cuenta la ecuación de reemplazo. Según la notación de Kroeger–Vink el dopado de KNN con ZnO con formación de vacancias de oxígeno puede representarse por la siguiente ecuación (Yang, W. y col., 2010):



Acorde a este reemplazo, la formación de vacancias de oxígeno para equilibrar las cargas debilitaría el enlace B-O y la rigidez de enlace debería disminuir. Sin embargo, mediante espectroscopia Raman se observa un aumento en la rigidez del enlace.

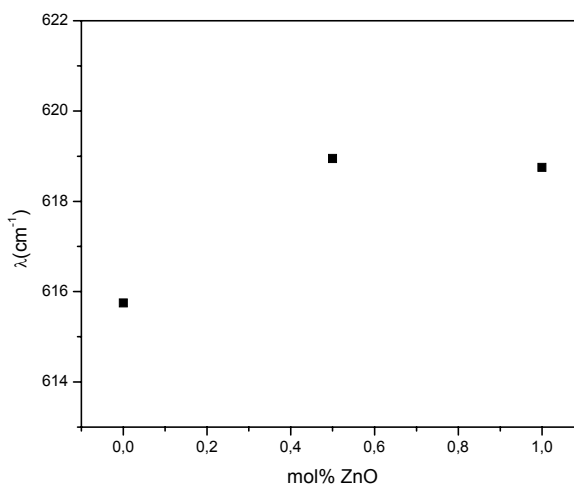


Figura 6.3. Valores de los números de onda de los modos de vibración A_{1g} (ν₁) en función de la concentración de ZnO.

En la Tabla 6.1 se visualizan los valores de densidad y porosidad de KNN con diferentes porcentajes de ZnO. La adición de 0,5%mol de ZnO produce un aumento en la densidad de los cerámicos, sin embargo la adición de mayores porcentajes genera un aumento en la porosidad de las muestras.

Tabla 6.1. Valores de densidad, propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de KNN puro y dopado con ZnO.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)	ε' (10kHz)	tanδ (10kHz)	d ₃₃
KNN puro	4,28±0,19	5,75±2,45	352	0,13	86
KNN 0.5%mol ZnO	4,37±0,05	3,27±1,03	359	0,13	95
KNN 1,0%mol ZnO	4,26±0,03	5,83±0,67	408	0,10	-

En lo que respecta a la microestructura (Figura 6.4), el KNN puro presenta una microestructura formada por granos cúbicos facetados equiaxiales con una distribución

bimodal de tamaños y tamaño medio de 3µm. La adición de 0,5%mol de ZnO previo al sinterizado provoca un pequeño aumento del tamaño medio de granos (~4µm), los cuales mantienen su morfología cúbica facetada sumado a la formación de una fase vítrea. Con 1%mol de ZnO se observa un crecimiento importante de algunos granos, los que alcanzan tamaños cercanos a ~10µm, y la coexistencia de granos pequeños (~4µm).

Este aumento en el tamaño de los granos se relaciona con la formación de una fase líquida secundaria que se forma durante el sinterizado la cual promueve el crecimiento de los mismos.

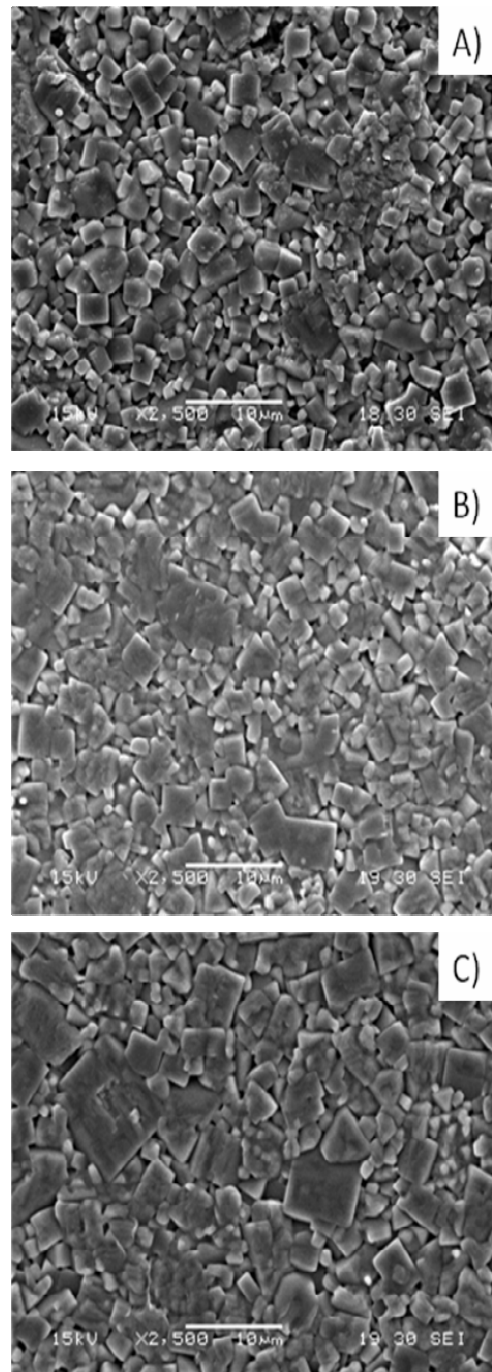


Figura 6.4. Micrografías obtenidas mediante SEM de cerámicos de KNN (A) puro y KNN dopado con 0,5% mol (B), 1%mol (C) de ZnO.

6.3. PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS

La parte real de la permitividad y la tangente de pérdida como función de la frecuencia y del contenido de dopante se muestra en la Figura 6.5. 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, característico de los materiales policristalinos. Adicionalmente se observa un proceso de relajación a alta frecuencia (5 ~MHz) asociado a un fenómeno de relajación dipolar.

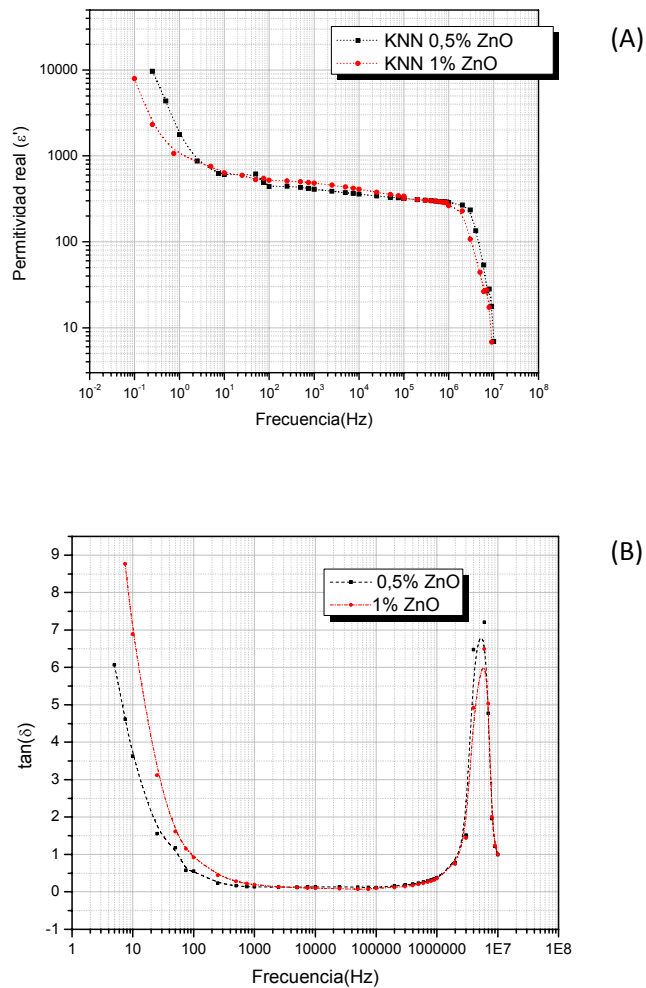


Figura 6.5. Variación de la permitividad real (A) y la tangente de pérdida (B) como función de la frecuencia y la concentración de ZnO (a temperatura ambiente).

En la Tabla 6.1, se presentan los valores de permitividad real (ϵ'), tangente de pérdida ($\tan\delta$) y constante piezoeléctrica (d_{33}) para KNN con distintos porcentajes ZnO. Con el aumento en la concentración de ZnO, se observa un leve aumento en la permitividad real (10 MHz) y una disminución en la tangente de pérdida. Asimismo, la incorporación de ZnO en baja proporción aumenta levemente las propiedades piezoeléctricas. No fue posible polarizar la muestra con mayor contenido de ZnO debido a su creciente porosidad. Este “ablandamiento” de las propiedades eléctricas se relaciona con el aumento en la densidad observado a la vez que refuerza la teoría de la generación de vacancias catiónicas, es decir, que el Zn^{2+} entra sustitucionalmente en posiciones A.

En la Figura 6.6 se muestra el ciclo de histéresis de polarización de KNN puro y dopado en función de un campo eléctrico variable de $E_p = 35$ kV/cm a 50 Hz a temperatura ambiente. El KNN puro muestra una polarización remanente (P_r) de $13,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, la cual resulta ser más alta que la de KNN-0.5%mol ZnO y la de KNN-1%mol ZnO ($8,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $5,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente). El campo eléctrico coercitivo (E_c) para KNN dopado con 0 y 0,5 %mol y 1%mol de ZnO es de 17,3 kV/cm, 19 kV/cm y 14 kV/cm, mientras que los valores de polarización de saturación (P_s) son de $18,25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $13,25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $10,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente.

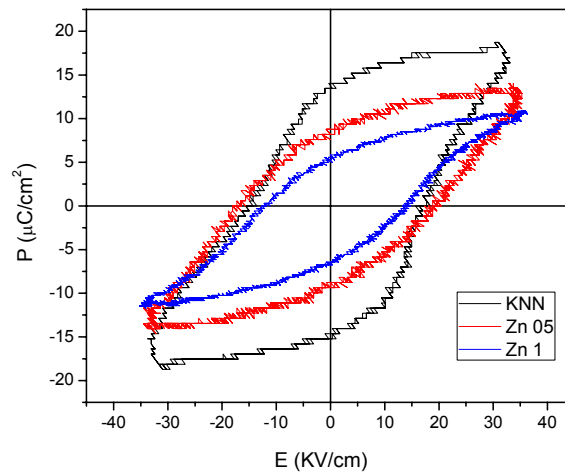


Figura 6.6. Ciclo de histéresis de cerámicos de KNN dopado con 0, 0.5% y 1%mol de ZnO a temperatura ambiente. Condiciones de medición: campo eléctrico variable a 35 kV/cm y frecuencia de 50Hz.

Al analizar la información recavada se puede inferir que la reducción de la polarización remanente y el área del ciclo de histéresis son debido a un ablandamiento en las propiedades dieléctricas del material. Por otro lado, el crecimiento de granos en el sistema KNN-1%mol ZnO trae como consecuencia una disminución en el valor del campo coercitivo. Al aumentar el tamaño de granos se reduce el efecto de anclaje de los bordes de grano que limitan la polarización del material y se produce una disminución en el campo coercitivo de las muestras y la energía involucrada para cambiar la polarización del material también disminuye.

6.4. CONCLUSIONES PARCIALES

El agregado de ZnO, en baja proporción, mejoró la densidad del material y generó un crecimiento del tamaño de granos. Se produjo un desplazamiento del modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ a mayores números de onda lo cual refuerza la teoría que indica que el Zn^{2+} entra sustitucionalmente en posiciones "A" de la estructura tipo perovskita y genera un aumento en la tetragonalidad. Estos resultados ocasionaron un "ablandamiento" de las propiedades del material que se evidenciaron a través de un incremento de la constante piezoeléctrica y de un adelgazamiento del ciclo de histéresis. Porcentajes más altos de ZnO generaron un crecimiento de los granos y un incremento en la porosidad ocasionado probablemente por la volatilización de iones alcalinos.

Futuros estudios deberían tener en cuenta una disminución en la temperatura de sinterizado manteniendo el porcentaje de fase adicionada para así encontrar las condiciones óptimas para el sinterizado de la muestra.

A partir de estos resultados, se refuerza la hipótesis inicial de agregar este aditivo en una etapa posterior a la formación de la fase KNN para mejorar el sinterizado de los cerámicos. El Zn^{2+} sustituye a los elementos alcalinos que se encuentran la posición A de la perovskita y su adición en la etapa de formación de la fase $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ habría incrementado el reemplazo y por ende la pérdida de los elementos alcalinos (fundamentalmente sodio).

CAPÍTULO VI

SUMARIO DE RESULTADOS Y TRABAJO FUTURO

7.1. CONCLUSIONES GENERALES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo fue posible llegar a las siguientes conclusiones:

Al analizar las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas del material, ellas están afectadas por un gran número de variables y, por lo tanto, parte del análisis consiste en usar la evidencia obtenida para reafirmar o rechazar las hipótesis planteadas.

Las propiedades finales de los materiales resultaron altamente dependientes del contenido de aditivo y de la función del aditivo dentro del material. Se pueden distinguir dos funciones fundamentales de los aditivos dentro de la red. Por un lado, se determinó que algunos elementos tienen una función preponderante como dopante dentro de la red de perovskita, mientras que otros aditivos se distinguieron por su capacidad para mejorar la densificación de las muestras.

Dentro de los materiales que actuaron como dopantes, es posible concluir que de acuerdo a la posición de reemplazo "A" o "B", se logró ablandar o endurecer las propiedades ferroeléctricas de estos materiales.

En el caso de los elementos que se adicionaron para ocupar posiciones "A" (Calcio, Bario), mejoraron las propiedades microestructurales de los cerámicos cuando se agregaron en bajas proporciones. Dado que la incorporación de un alto contenido de aditivo desde la etapa previa a la formación de la fase KNN, produjo una gran segregación de elementos alcalinos que durante el proceso de sinterizado generaron dos procesos contrapuestos. Por un lado, estos elementos favorecieron la formación de una fase líquida que facilitó el sinterizado mejorando la densificación del material y por otro lado se produjo la volatilización de los elementos alcalinos que aumentó notoriamente la porosidad de las muestras.

La adición de circonio, destinado a ocupar posiciones "B" en la estructura, produjo una mejora importante en la microestructura del material y un importante

ablandamiento de las propiedades ferroeléctricas. En este caso, partículas de este aditivo quedaron en los bordes de grano del KNN lo cual generó un refinamiento de grano y un aumento en la densidad. Si bien existió una sustitución de cationes de Zr⁴⁺ por Nb⁵⁺, lo cual incentivó la formación de una fase vítrea, su contribución en las propiedades fue menor que la generada por la presencia de partículas de ZrO₂ en los bordes de grano. Esto explica el efecto ablandador observado. Con mayores porcentajes de ZrO₂ creció el efecto substituyente produciéndose un aumento de fase líquida y una caída en la constante piezoeléctrica.

La adición de aditivos que típicamente modifican el proceso de sinterizado (Cobre y Cinc), también generó cambios a nivel estructural dado que provocaron el reemplazo de elementos en posiciones "B" (caso del cobre) o de elementos en posiciones "A" (caso del cinc). Estos reemplazos no sólo modificaron el proceso de sinterización del material, sino que también alteraron las propiedades ferroeléctricas finales (endurecimiento en el caso del cobre y ablandamiento en el caso del cinc). En general, las muestras dopadas con cobre presentaron las peores propiedades microestructurales debido a que se utilizó la misma temperatura de sinterizado que en casos previos. En lo que respecta a la incorporación de aditivos de sinterizado capaces de reemplazar elementos en posiciones "A" (fundamentalmente sodio) la adición del componente en una etapa previa al sinterizado permitió minimizar el problema de la volatilización de los elementos alcalinos y mejorar levemente el sinterizado de las muestras.

7.2. DIFICULTADES ENCONTRADAS

No se pudo determinar la variación de la permitividad de todas las muestras con la temperatura porque las altas temperaturas de trabajo (mayores a 380°C) dañaban la celda de medición.

Los altos valores de porosidad registrados con las muestras con los mayores contenidos de aditivo impidieron la realización del tratamiento de polarización previo a la determinación de la constante piezoeléctrica.

7.3. TRABAJO FUTURO

A continuación se detallan los temas pendientes a fin de poder desarrollar un concepto más acabado del tema:

1) Estudiar la variación en el contenido de fases ortorrómbica y tetragonal con el contenido de aditivo mediante el método de Rietveld.

2) Estudiar los efectos de la temperatura de sinterizado sobre las propiedades finales, a fin de establecer la temperatura óptima de sinterizado para cada composición.

3) Verificar la existencia de cambios composicionales mediante un análisis de EDS de distintos granos y de la fase vítrea.

4) Profundizar el análisis de espectroscopía Raman en distintas posiciones de la muestra para intentar identificar cambios estructurales.

REFERENCIAS

Buchanan, R.C., "Ceramic Materials for Electronics. Processing, properties, and applications". Capítulo 3, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, USA, 1991

Damajanovic, D., "Lead-based piezoelectric materials", en "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", editado por Safari, A., Koray Akdoğan, E., Capítulo 4, ed. Springer, Nueva York, USA, 2010.

Galasi, C., "Advances in processing of bulk ferroelectric materials", en "Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties", capítulo 1, Springer, USA, 2011.

Kosec, M., Malič, B., Benčan, A., Rojac, T., "KNN-Based Piezoelectric Ceramics", en "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", editado por Safari, A., Koray Akdoğan, E., Capítulo 5, ed. Springer, Nueva York, USA, 2010.

Hayati, R., Barzegar, A., "Microstructure and electrical properties of lead free potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive", *Materials Science and Engineering B* **172** (2010) 121–126.

Jaffe, B., W. R. Cook, W.R., Jaffe, H., "Piezoelectric Ceramics", Academic Press Limited, Londres, 1971.

Jo, W., Ollagnier, J.B., Park, J.L., Anton, E.M., Kwon, O.J., Park, C., Seo, H.H., Lee, J.S., Erdem, E., Eichel, R.A., Rödel, J., "CuO as a sintering additive for (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃-(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoceramics", *Journal of the European Ceramic Society* **31** (2011) 2107–2117).

Kao, K.C., "Dielectric phenomena in solids". Capítulo 4, "Ferroelectrics, Piezoelectric and Pyroelectrics", Elsevier, USA, 2004.

Lévêque, G., Marchet, P., Levassort, F., Tran-Huu-Hue, L.P., Duclere, J.R., "Lead free (Li,Na,K)(Nb,Ta,Sb)O₃ piezoelectric ceramics: Influence of sintering atmosphere and ZrO₂ doping on densification, microstructure and piezoelectric properties", *Journal of the European Ceramic Society* **31** (2011) 577–588.

Li H., "Sodium Potassium Niobate-based Lead-free Piezoelectric Ceramics: Bulk and Freestanding Thick Films", Tesis Doctoral, Drexel University, USA, 2008.

Mailadil T., "Sebastian, Dielectric materials for wireless communication", Elsevier, Reino Unido, 2008.

Malic, B., Bernard, J., Bencan, A., Kosec, M., "Influence of zirconia addition on the microstructure of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics", Journal of the European Ceramic Society **28** (2008) 1191–1196.

Malic, B., Bernard, J., Holc, J., Jenko, D., Kosec, M., Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics. Journal of the European Ceramic Society, **25** (2005) 2707–2711

Marandian Hagh, N., Ashbahian, E., Safari, A., "Lead free Piezoelectric Ceramic in the K_{1/2}Na_{1/2}NbO₃-solid solution system", Proceedings of the Ultrasonic Industry Association, Dayton, USA, 2006.

Marandian Hagh, N., Kerman, K., Jadidian, B., Safari, A., "Dielectric and piezoelectric properties of Cu⁺²-doped alkali Niobates", Journal of the European Ceramic Society, **29** (2009) 2325-2332.

Miyayama M.; Yi I.-S., "Electrical anisotropy in single crystals of Bi-layer structured ferroelectrics", Ceramics International, **26** (2000) 529-533.

Moulson, A.J., Herbert, J.M., "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", Wiley, Inglaterra, 2003.

Rubio Marcos, F., "Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃: relación entre la estructura y las propiedades eléctricas", Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2009.

Rubio Marcos, F., Ochoa, P., Fernandez, J., "Sintering and properties of leadfree (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., **27** 4125-4129 (2007).

Rubio Marcos, F., Romero, J.J., Navarro Rojero, M.G., Fernandez, J.F., "Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics", *Journal of the European Ceramic Society* **29** (2009) 3045–3052.

Takenaka, T., "Bismuth-based Piezoelectric Ceramics" "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", editado por Safari, A., Koray Akdoğan, E., Capítulo 4, ed. Springer, Nueva York, USA, 2010.

Safari, A., Panda, R.K., Janas, V.F., "Ferroelectric Ceramics : Processing, Properties & Applications", Rutgers University, Piscataway NJ 08855, USA (2000).

Saho, B., Qiu, J.H., Zhu, K.J., Cao, Y., Ji, H.L., "Effect of CuO on dielectric and piezoelectric properties of (K_{0.4425}Na_{0.52}Li_{0.0375})(Nb_{0.87}Ta_{0.06}Sb_{0.07})O₃ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds* **515** (2012) 128– 133.

Wersing, W., Heywang, W., Beige, H., Thomann, H., "The Role of Ferroelectricity for Piezoelectrics Materials" en "Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology", Capítulo 3, ed. Por Heywang, W., Lubitz, K., Wersing, W., Springer, Berlin, Alemania, 2008.

Yang, W., Jin, D., Wang, T., Cheng, J., "Effect of oxide dopants on the structure and electrical (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiSbO₃ lead-free piezoelectric", *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 405 (2010) 1918-1921.

Zhao, Y., Zhao, Y., Huang, R., Liu, R., Zhou, H., "Microstructure and piezoelectric properties of CuO-doped 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05Li(Nb_{0.5}Sb_{0.5})O₃ lead-free ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* **31** (2011) 1939–1944.