



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA

**Obtención de cerámicos pertenecientes a los
sistemas $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ con aplicaciones
piezoeléctricas**

Proyecto Final presentado por:

Javier Camargo

Para optar al grado académico de

Ingeniero en Materiales

Dirección: **Dra. Miriam Susana Castro**

Co-Dirección: **Dr. Leandro Ramajo**

-Mar del Plata, 26 de Junio de 2014-



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

A mis directores del Proyecto Final, Miriam Castro y Leandro Ramajo, por tantas horas dedicadas durante todo este tiempo, por su apoyo para que yo pueda concretar este último paso de una gran etapa en mi vida y por aliento para que yo pueda continuar este sueño.

A mis padres, por inculcarme el gusto por el saber y la responsabilidad que a través de los años me fueron conduciendo a elegir esta carrera y poder terminarla. Por darme siempre todo lo que necesite, por cuidarme y protegerme en cada etapa de su vida.

A mis hermanos que con todo lo que compartimos a través de los años siempre se preocuparon por mi como yo por ellos.

A mi novia *Stefania*, que en estos últimos cuatro años de mi vida siempre me sostuvo en los malos momentos, me alentó para que continuara y compartió mis alegrías. Gracias por darme ese aliento siempre que lo necesité.

A los integrantes de la división de Cerámicos del INTEMA, por haberme hecho siempre sentir parte del grupo.

RESUMEN

En respuesta a la creciente preocupación que hoy en día existe en la comunidad internacional por el uso de materiales tóxicos para la fabricación de dispositivos utilizados en equipos eléctricos y electrónicos, desde hace unos años se trabaja 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 ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$).

Entre los posibles materiales piezoeléctricos libres de plomo, se encuentran los cerámicos basados en los titanatos de bismuto y sodio ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ó también denominado BNT) o titanatos de bismuto y potasio ($\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, ó BKT) debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas en el borde de su fase morfotrópica. Sin embargo, aunque el sistema BNT posee buenas propiedades piezoeléctricas, su alto campo coercitivo dificulta su polarización. Como alternativa, se estudia el uso de sistemas más complejos que involucran la formación de una solución sólida. Al respecto, el sistema binario BNT-BKT presenta propiedades similares a los compuestos pertenecientes al sistema PZT en composiciones cercanas a $\text{Na/K}=0,8/0,2$.

El principal problema de estos sistemas es la baja temperatura de volatilización del bismuto, sodio y potasio que dificulta la elección de las temperaturas de calcinación y sinterizado que permitan maximizar la densificación de las muestras obtenidas y minimizar las pérdidas por volatilización que deterioran las propiedades finales del material. Los procesamientos por la vía química, como sol-gel e hidrotermal, dan la posibilidad de disminuir estas temperaturas pero no son aplicables fácilmente para la producción a escala industrial. Como alternativa a este problema, en este trabajo se implementó una etapa de activación mecanoquímica previa de los reactivos con vistas a disminuir el tamaño de partícula inicial y aumentar la reactividad de los materiales precursores. Esta etapa de activación favoreció la reacción de formación de la fase $\text{Bi}_{0,5}(\text{K}_{0,8}\text{Na}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ a menores temperaturas, minimizó las posibles pérdidas de elementos alcalinos por volatilización y mejoró las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de los cerámicos obtenidos.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1.	Piezoelectricidad y Ferroelectricidad.....	1
1.2.	Materiales ferroeléctricos con estructura de perovskita.....	5
1.3.	Materiales ferroeléctricos basados en PbO.....	6
1.3.1.	Ferroeléctricos Relaxores.....	8
1.4.	Materiales ferroeléctricos libres de plomo.....	8
1.4.1.	Titanato de Bismuto, Sodio y Potasio (BNKT).....	8
1.5.	Objetivos.....	10

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	11
2.1.1	Síntesis del polvo cerámico.....	11
2.1.2.	Conformado y sinterizado de las pastillas cerámicas.....	13
2.2.	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	14
2.2.1.	Medidas de densidad.....	14
2.2.2.	Difracción de rayos X (DRX).....	15
2.2.3.	Termogravimétrico (TG).....	16
2.2.4.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	16
2.2.5.	Espectroscopía Raman.....	18
2.2.6.	Técnicas de caracterización eléctrica.....	18
	Propiedades dieléctricas (ϵ' , ϵ'' , $\tan(\delta)$).....	18
	Medidas de ciclo de histéresis.....	19
	Medidas piezoeléctricas (d_{33}).....	21

CAPÍTULO III. Síntesis mediante reacción en estado sólido de la fase BNKT

3.1.	INTRODUCCIÓN.....	22
3.2.	SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	22
3.3.	EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO.....	24
3.4.	PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS.....	31
3.5.	CONCLUSIONES PARCIALES.....	33

CAPÍTULO IV. Efecto de la activación mecanoquímica de los precursores sobre el comportamiento de los cerámicos piezoeléctricos

4.1. INTRODUCCIÓN.....	34
4.2. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	34
4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO.....	36
4.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS.....	42
4.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	45

CAPÍTULO V. Influencia de la adición de elementos alcalinos en exceso sobre el comportamiento de los cerámicos piezoeléctricos

5.1. INTRODUCCIÓN.....	46
5.2. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	46
5.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO.....	48
5.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS.....	52
5.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	58

CAPITULO VI. SUMARIO DE RESULTADOS Y TRABAJO FUTURO

6.1. CONCLUSIONES GENERALES.....	59
6.2. DIFICULTADES ENCONTRADAS.....	60
6.3. TRABAJO FUTURO.....	60

REFERENCIAS.....	62
-------------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema de los distintos grupos puntuales de simetría en relación con la piezoelectricidad (Kao, 2004).....	2
Figura 1.2. Esquema de granos polarizados en forma aleatoria (Rubio Marcos, 2009).....	3
Figura 1.3. Gráfica de la variación del comportamiento ferroeléctrico a paraeléctrico con la temperatura (Rubio Marcos, 2009).....	3
Figura 1.4. Efecto de la aplicación de un campo eléctrico sobre la polarización de un material cerámico (Rubio Marcos, 2009).....	4
Figura 1.5. Curva de histéresis de un material con comportamiento ferroeléctrico	5
Figura 1.6. Celda unidad de la estructura perovskita (Kao, 2004).....	5
Figura 1.7. Intervalos de temperatura donde resultan estables las distintas estructuras cristalinas estables de BaTiO ₃ (Kao, 2004).....	6
Figura 1.8. Diagrama de fases del PZT (Kao, 2004).....	7
Figura 1.9. Diagrama de fases ternario perteneciente al sistema BNKT con borde de fase morfotrópica (Trelcat y col., 2012).....	9
Figura 2.1. Diagrama de flujo de la secuencia experimental.....	12
Figura 2.2. Ciclos de calcinación utilizados.....	13
Figura 2.3. Esquema del sistema de medición del ciclo de histéresis en función de la temperatura.....	20
Figura 2.4. Circuito Sawyer-Tower para medir los ciclos de histéresis a temperatura ambiente. C ₀ : Capacidad conocida // C: Capacidad del Material Ferroeléctrico.....	20
Figura 3.1. TG comparativo de BNKT estequiométrico con mezclado y desaglomeración manual (a) y en molino planetario por 15 min (b).....	23
Figura 3.2. Diagrama de DRX de los polvos obtenidos por (a) mezclado manual a 850°C, (b) y (c) molino planetario a 700 y 850°C.....	24
Figura 3.3. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras cerámicas de BNKT sinterizadas a 1100 y 1150°C.....	25
Figura 3.4. Diagramas de difracción de rayos X ampliados en las regiones comprendidas entre 39,5° y 40,5°(izquierda) y 46° y 47° (derecha).....	26

Figura 3.5. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cerámicos de BNKT con distintos tratamientos térmicos (A) 700°-1100°C, (B) 700°-1150°C, (C) 850°-1100°C y (D) 850°-1150°C.....	27
Figura 3.6. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cerámicos de BNKT con distintos tratamientos térmicos (A) 700°-1100°C, (B) 700°-1150°C, (C) 850°-1100°C y (D) 850°-1150°C.....	28
Figura 3.7. Detalle de las zonas analizadas mediante EDS y mapeos de los distintos elementos presentes en la muestra BNKT 700-1100 A) Bi, B) K, C) Na, D) O y E) Ti.....	29
Figura 3.8. Espectroscopía Raman aplicado a la fase principal de las muestras de BNKT.....	30
Figura 3.9. Espectroscopía Raman aplicado a la fase secundaria de las muestras de BNKT	31
Figura 3.10. Curvas de Permitividad Relativa y Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de las muestras sinterizadas.....	32
Figura 4.1. TG comparativo de la mezcla estequiométrica con mezclado y desaglomeración manual (a), con mezclado en molino planetario por 15 min (b) y con activación mecanoquímica en molino planetario de seis ciclos de 15 min (c)....	35
Figura 4.2. Diagramas de difracción de rayos X de los polvos calcinados a 700 y 850°C.....	36
Figura 4.3. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras cerámicas de BNKT calcinadas a 700 y 850°C y luego sinterizadas a 1100 y 1150°C.....	37
Figura 4.4. Diagramas de difracción de rayos X ampliados en las regiones comprendidas entre 39,5° y 40,5° (izquierda) y 46° y 47° (derecha).....	37
Figura 4.5. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cerámicos de BNKT con distintos tratamientos térmicos (A) 700°-1100°C, (B) 700°-1150°C, (C) 850°-1100°C y (D) 850°-1150°C.....	38
Figura 4.6. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cerámicos de BNKT con distintos tratamientos térmicos (A) 700°C-1100°C, (B) 700°C -1150°C, (C) 850°C -1100°C y (D) 850°C -1150°C.....	39
Figura 4.7. Detalle de las zonas analizadas mediante EDS y mapeos de los distintos elementos presentes en la muestra BNKT 700°C-1100°C A) Bi, B) K, C) Na, D) O y E) Ti.....	40
Figura 4.8. Espectros Raman correspondientes a la fase principal de las muestras de BNKT calcinadas a 700 y 850°C y sinterizadas a 1100 y 1150°C.....	41

Figura 4.9. Espectros Raman correspondientes a la fase secundaria de las muestras de BNKT calcinadas a 700 y 850°C y sinterizadas a 1100 y 1150°C.....	42
Figura 4.10. Curvas de Permitividad Relativa y Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de las muestras sinterizadas.....	43
Figura 4.11. Ciclos de Histéresis de las muestras sinterizadas.....	44
Figura 5.1. Diagramas de DRX de las mezclas activadas mecanoquímicamente y calcinadas entre 550°C y 800°C.....	47
Figura 5.2. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras cerámicas de BNKT sinterizadas entre 1075 y 1150°C.....	48
Figura 5.3. Diagramas de difracción de rayos X ampliados en las regiones comprendidas entre 39,5° y 40,5°(izquierda) y 46° y 47° (derecha).....	49
Figura 5.4. Imágenes de FE-SEM x1000 BNKT sinterizadas a (A) 1075°C, (B) 1100°C, (C) 1125°C y (D) 1150°C.....	50
Figura 5.5. Imágenes de FE-SEM x5000 BNKT sinterizado a (A) 1075°C, (B) 1100°C, (C) 1125°C y (D) 1150°C.....	51
Figura 5.6. Mapeos de espectroscopía Raman de las muestras sinterizadas a 1075°C (a), 1100°C (b), 1125°C (c) y 1150°C (d), Espectros Raman de la fase principal de las muestras (e) y espectro de ejemplo de fase secundaria de la muestra sinterizada a 1150°C (f).....	52
Figura 5.7. Permitividad relativa y pérdidas dieléctricas porcentuales vs. Frecuencia correspondientes a las muestras sinterizadas a distintas temperaturas.	53
Figura 5.8. Permitividad relativa y pérdidas porcentuales a 10kHz vs. temperatura correspondientes a las muestras sinterizadas a las distintas temperaturas.....	54
Figura 5.9. Curvas de permitividad y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura que muestran el efecto relaxor de las muestras sinterizadas a 1100°C	55
Figura 5.10. Curvas de histéresis E vs P de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.....	56
Figura 5.11. Curvas de histéresis a distintas temperatura de las muestras de BNKT sinterizadas a: a)1075°C, b)1100°C, c)1125°C y d)1150°C.....	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Densidad aparente promedio de las muestras de BNKT (Densidad teórica 5,97 g/cm ³ , Trelcat y col., 2012).....	26
Tabla 3.2. Composiciones derivadas de los espectros EDS correspondientes a las regiones mostradas en la Figura 3.7.....	29
Tabla 3.3. Permitividad relativa (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) a 10KHz y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) determinado luego de aplicar un campo de polarización de 4500 V/cm.....	32
Tabla 4.1. Densidad aparente promedio de las muestras de BNKT. Densidad teórica 5,97 g/cm ³ (Trelcat y col., 2012).....	38
Tabla 4.2. Composiciones derivadas de los espectros EDS correspondientes a las regiones mostradas en la Figura 4.7.....	41
Tabla 4.3. Polarización de Saturación (P_s), Polarización Remanente (P_r) y Campo coercitivo (E_c) de las muestras sinterizadas.....	44
Tabla 4.4. Permitividad relativa (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) tomadas a 10kHz y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) determinado luego de aplicar un campo de polarización de 4000 V/cm.....	45
Tabla 5.1. Densidad aparente promedio de las muestras sinterizadas. Densidad teórica 5,97 g/cm ³ (Trelcat y col, 2012).....	49
Tabla 5.2. Valores de Polarización de saturación, Polarización remanente y Campo coercitivo de las muestras sinterizadas a 1075°C, 1100°C, 1125°C y 1150°C.....	56
Tabla 5.3. Permitividad relativa (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) tomadas a 10kHz y temperatura ambiente y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) determinado luego de aplicar un campo de polarización de 4000 V/cm.....	58

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Piezoelectricidad y Ferroelectricidad

A partir del descubrimiento en 1881 del efecto piezoeléctrico por Pierre y Jacques Curie se desarrolló todo un nuevo campo dentro de la investigación de los materiales con propiedades funcionales. Desde entonces, se comenzaron a desarrollar dispositivos piezoeléctricos a partir de cuarzo y, en especial, de materiales cerámicos ferroeléctricos con comportamiento piezoeléctrico (Buchanan, 1991).

La propiedad piezoeléctrica puede manifestarse a través de dos efectos, el efecto directo y el efecto indirecto. El efecto directo se identifica con el fenómeno por el cual la carga eléctrica (polarización) se genera a partir de una tensión mecánica, mientras que el efecto indirecto, está asociado con el desplazamiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico.

Las ecuaciones básicas que describen estos dos efectos en cuanto a las propiedades eléctricas y elásticas son (Ricote, 1994):

$$D = dE + \epsilon^T E \quad (\text{Efecto directo}) \quad (1.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{Efecto indirecto}) \quad (1.2)$$

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

Esta propiedad piezoeléctrica se encuentra estrechamente vinculada con la estructura cristalina del material. En un monocristal inorgánico, los iones que lo componen ocupan posiciones fijas de forma repetitiva a lo largo del material. Cada unidad repetitiva formada por estos iones es denominada "celda unidad" y para que exista el comportamiento piezoeléctrico, las celdas unidades no deben ser centrosimétricas. En efecto, cuando los iones positivos se mueven respecto a los

negativos, se genera una diferencia de carga dentro del material que conduce a la polarización del material.

De las 32 clases de grupos de simetría (Figura 1.1) sólo 21 carecen de centro de simetría y uno de ellos posee otros elementos de simetría cuya combinación excluye la actividad piezoeléctrica. Como resultado, sólo 20 clases cristalográficas poseen propiedades piezoeléctricas (Kao, 2004).

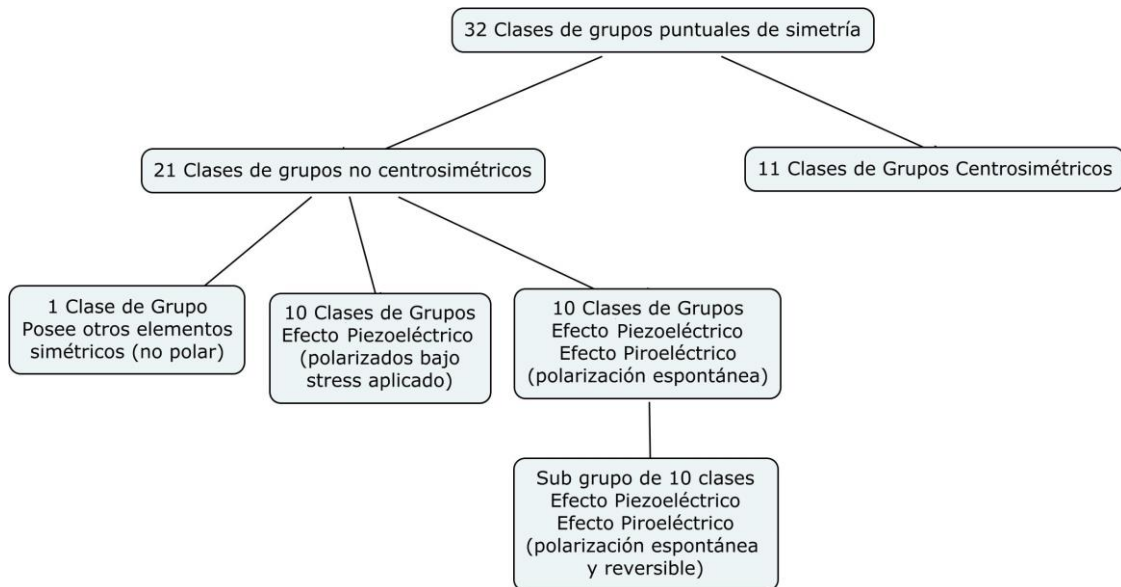


Figura 1.1. Esquema de los distintos grupos puntuales de simetría en relación con la piezoelectricidad (Kao, 2004).

Cuando el posicionamiento de los iones positivos y negativos en la celda unidad del material hace que el centro de carga negativo y positivo no sea coincidente se genera una polarización espontánea dentro del material. Esta polarización espontánea se denomina piroelectricidad y sólo está presente en 10 de las 20 clases de materiales piezoeléctricos (Kao, 2004). Específicamente, cuando esta polarización espontánea puede ser revertida por la aplicación de un campo eléctrico, los materiales se denominan ferroeléctricos.

Un cerámico ferroeléctrico al ser piroeléctrico posee polarización espontánea en cada grano, pero debido a que éstos se orientan en forma aleatoria (Figura 1.2), la polarización resultante del material es nula (Buchanan, 1991).

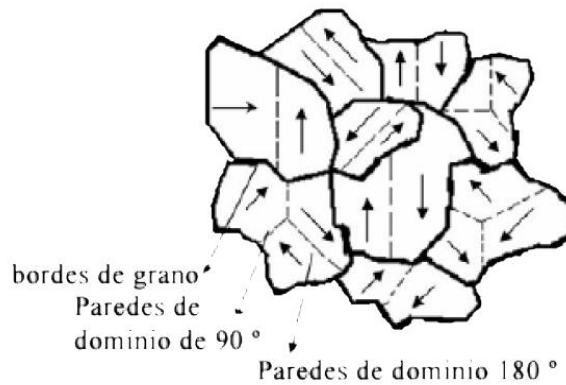


Figura 1.2. Esquema de granos polarizados en forma aleatoria (Rubio Marcos, 2009).

Todo material ferroeléctrico posee una temperatura característica, denominada temperatura de Curie. Esta temperatura denota el límite para el cual el material cambia de un estado ferroeléctrico, donde existe una polarización espontánea, a un estado paraeléctrico, donde por encima de la temperatura de Curie el material no posee polarización espontánea.

La permitividad (ϵ) mide la capacidad de polarización de un medio en presencia de un campo externo. La permitividad del vacío (ϵ_0) es aproximadamente $8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m y, por conveniencia, las permitividades del resto de los materiales son tomados en comparación relativa. La permitividad de un material es una magnitud compleja, donde la parte real se relaciona con la capacidad del material (ϵ') y la componente imaginaria de la permitividad se corresponde con la disipación de energía en el medio (ϵ''). Si se registra la variación de la parte de real de la permitividad (ϵ'), a una frecuencia determinada, en función de la temperatura, en la mayoría de los materiales ferroeléctricos es posible determinar la temperatura de Curie (T_c) (Rubio Marcos, 2009) (Figura 1.3).

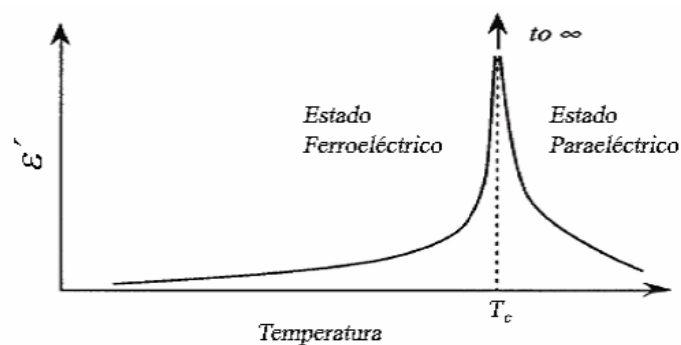


Figura 1.3. Gráfica de la variación del comportamiento ferroeléctrico a paraeléctrico con la temperatura (Rubio Marcos, 2009).

Por debajo de la Temperatura de Curie, si al material se le aplica un campo eléctrico, se logra orientar el eje polar en la dirección más cercana al campo aplicado, de acuerdo a la simetría cristalina (Figura 1.4). Luego de este proceso la polarización neta del material cerámico toma un valor distinto de cero. Si bien estos valores de polarización resultan menores a los correspondientes para materiales monocristalinos, debido a los efectos de orientación de los policristales y a los bordes de grano, los costos de fabricación constituyen un límite muy importante para la producción de materiales piezoeléctricos monocristalinos.

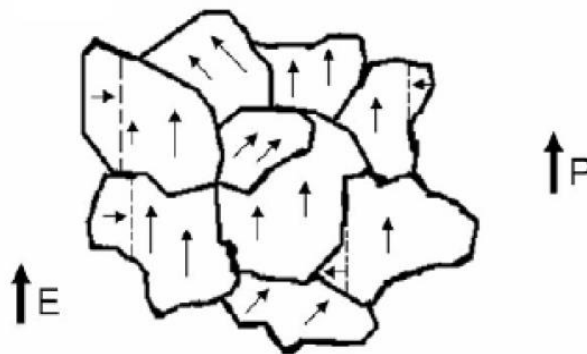


Figura 1.4. Efecto de la aplicación de un campo eléctrico sobre la polarización de un material cerámico (Rubio Marcos, 2009).

Al aplicar un campo variable con el tiempo, se obtiene el ciclo de histéresis ferroeléctrico, el cual muestra la dependencia que existe entre la polarización del material y el campo eléctrico aplicado. La polarización máxima que alcanza el material se denomina Polarización de Saturación (P_s). Cuando se elimina el campo eléctrico la polarización residual en el material se denomina polarización remanente (P_r). Cuando se invierte el sentido del campo aplicado, se produce un cambio en el sentido de la polarización. Por otro lado, una vez que el material ha sido sometido a un campo eléctrico, se requiere de la aplicación de un campo coercitivo (E_c) para que el material vuelva a presentar polarización neta nula (Figura 1.5).

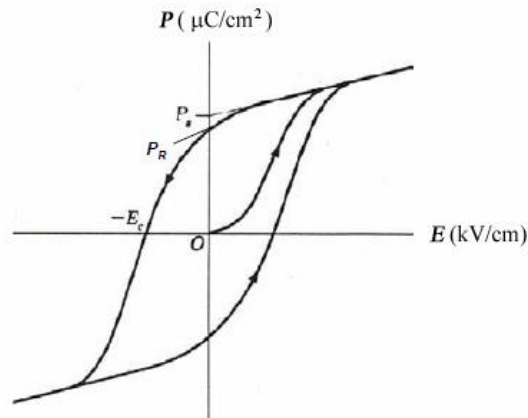


Figura 1.5. Curva de histéresis de un material con comportamiento ferroeléctrico

Para caracterizar la piezoelectricidad de un material se utiliza la constante piezoelectrica. La constante piezoelectrica se representa a través del tensor \underline{D} que posee 18 componentes, donde en cada componente d_{ij} "i" denota la dirección de la polarización generada en el material o la dirección de aplicación del campo eléctrico y "j" es la dirección en la que se aplica la tensión o se induce la deformación. Sin embargo, las condiciones de simetría de los cerámicos ferroeléctricos, llevan a la existencia de sólo tres componentes piezoelectricas, donde la componente d_{33} es la más utilizada para caracterizar a los materiales piezoelectricos.

1.2. Materiales ferroeléctricos con estructura de perovskita

La gran mayoría de los materiales ferroeléctricos comerciales pertenecen a la familia de materiales con estructura de perovskita. La fórmula general de la celda unidad de esta estructura es ABO_3 y su estructura cristalina ideal es la cúbica. Las posiciones A están ocupadas por cationes grandes (cationes de Pb, Ba, Ca, K, Na, Bi, etc), mientras que las posiciones B están ocupadas por cationes de menor tamaño (cationes de Ti, Nb, Mg, Zr, etc). Los oxígenos se ubican en el centro de las caras para compensar las cargas (Figura 1.6).

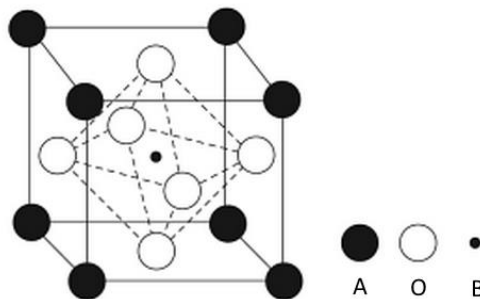


Figura 1.6. Celda unidad de la estructura perovskita (Kao, 2004).

En general, en los materiales ferroeléctricos esta estructura cúbica puede ser modificada con la temperatura de trabajo. Estos cambios en la estructura estabilizada contribuyen al desplazamiento de los iones, con la consecuente formación de dipolos internos y la aparición de las propiedades ferroeléctricas.

Uno de los primeros y más estudiados materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita es el Titanato de Bario (BaTiO_3). El Ba^{+2} ocupa posiciones A y el Ti^{+4} ocupa posiciones B. A temperaturas por encima de la Temperatura de Curie (T_c) el BaTiO_3 presenta una estructura cúbica y no posee polarización espontánea. No obstante, por debajo de la T_c los iones de Bario y Titanio sufren desplazamientos que transforman la estructura de cúbica a tetragonal y hacen que los centros de cargas dejen de coincidir. A menores temperaturas, la estructura continúa su transformación hasta convertirse en una estructura ortorrómbica. Por último, a temperaturas menores que -90°C , la estructura cristalina se estabiliza en una estructura romboédrica. Estos desplazamientos crean diferencias de cargas dentro de los cristales y, por lo tanto, generan una polarización espontánea. Dado que con el aumento en el grado de deformación de la estructura aumenta la polarización del material, la estructura con mayor polarización es la romboédrica, seguida de la ortorrómbica y la tetragonal (Figura 1.7) (Kao, 2004).

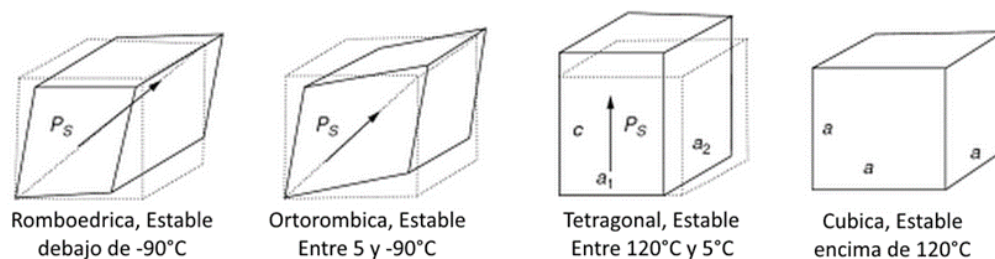


Figura 1.7. Intervalos de temperatura donde resultan estables las distintas estructuras cristalinas estables de BaTiO_3 (Kao, 2004).

1.3. Materiales ferroeléctricos basados en PbO

Aunque el BaTiO_3 es el material ferroeléctrico más estudiado, los materiales piezoeléctricos más utilizados son los derivados de PbO. Entre ellos, se destaca el circonato titanato de plomo PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) debido a sus múltiples ventajas frente al resto de los materiales ferroeléctricos: elevadas propiedades ferroeléctricas, alta temperatura de Curie, facilidad para ser polarizado, amplio rango de constantes

dieléctricas, relativa facilidad para ser sinterizado y amplia variedad de composiciones químicas posibles.

El PZT tiene estructura tipo perovskita donde los cationes Pb^{+2} ocupan posiciones A y los cationes de Zr^{+4} y Ti^{+4} ocupan posiciones B. Una característica muy importante en este tipo de materiales es la aparición de un límite de frontera morfoftrópica de fase (MPB) (Figura 1.8).

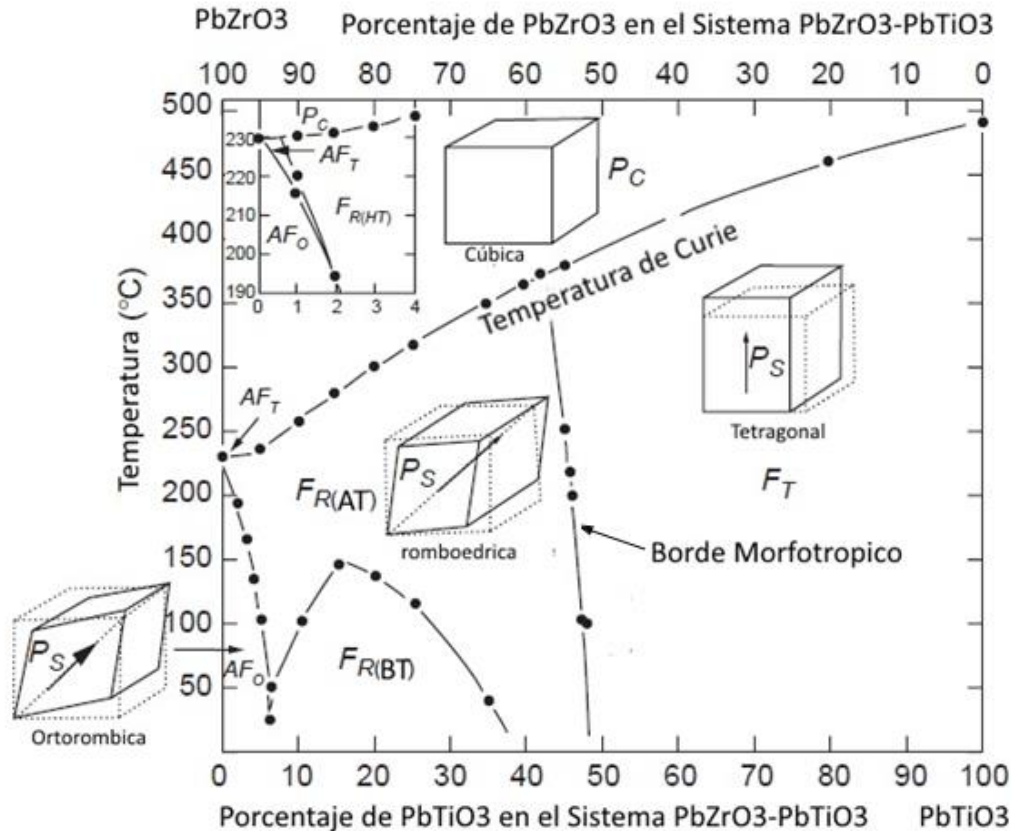


Figura 1.8. Diagrama de fases del PZT (Kao, 2004).

Las composiciones cercanas a esta frontera muestran excelentes propiedades electromecánicas como consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia de dos estados de energía equivalentes, en particular la fase tetragonal y la fase romboédrica, que permite un mejor y mayor reordenamiento de los dominios durante el proceso de polarización.

El PZT generalmente se sintetiza mediante el método de reacción en estado sólido. Sin embargo, este material posee PbO en un gran porcentaje, siendo el plomo y sus componentes peligrosos y tóxicos. Por tal motivo, en la gran mayoría de los países desarrollados se está comenzando a prohibir su fabricación, mientras se hacen grandes esfuerzos por buscar materiales alternativos para la mayoría de sus aplicaciones (Directiva 2002/95/CE y 2002/96/CE).

1.3.1. Ferroeléctricos Relaxores

Los ferroeléctricos relaxores son una clase especial de ferroeléctricos que tienen la peculiaridad de presentar una dependencia de la máxima permitividad dieléctrica con la temperatura. La dependencia de Curie-Weiss de la permitividad frente a la temperatura es bastante superior a la temperatura máxima de la constante dieléctrica (T_M) (Ngoc Trana y col., 2013). En consecuencia, se registran altos valores de constante dieléctrica en un amplio rango de temperaturas y los convierten en materiales aptos para diversas aplicaciones, tales como sensores y actuadores electromecánicos. Los materiales más estudiados con estas propiedades son los que pertenecen a la familia del PZT (González, 2003).

1.4. Materiales ferroeléctricos libres de plomo

A fin de obtener materiales capaces de sustituir al PZT se han analizado sistemas conformados por niobatos alcalinos (Park y col., 1996; Saito y col., 2004). En este sentido, los cerámicos basados en el sistema $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ (KNN) son considerados como posibles reemplazos del PZT, dado que presentan una transición de fase morfotrópica que incrementa las propiedades dieléctricas. Sin embargo, las principales desventajas del KNN son la alta sensibilidad de sus propiedades con la composición y el complejo proceso de densificación. El uso de diversos aditivos, tales como $LiSbO_3$ (LS), $LiTaO_3$ (LT), o $SrTiO_3$, constituyen una vía alternativa para incrementar la densificación, y en consecuencia sus propiedades piezoeléctricas con métodos tradicionales de sinterizado (Hollenstein y col., 2005; Shiratori y col., 2004).

1.4.1 Titanato de Bismuto, Sodio y Potasio (BNKT)

Otras composiciones con comportamiento piezoeléctrico, tales como $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT) y $Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$ (BKT), han recibido gran atención debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas en el borde de su fase morfotrópica romboédrica-tetragonal (Lin y col., 2008; Wang y col., 2012). Si bien el sistema BNT posee buenas propiedades piezoeléctricas, su alto campo coercitivo dificulta su polarización. Como alternativa, se estudia el uso de ciertos aditivos que disminuyan este campo o el uso de sistemas más complejos que involucran la

formación de una solución sólida. Al respecto, el sistema binario BNT–BKT, en estado tetragonal, presenta propiedades piezoeléctricas similares a las de los compuestos ricos en plomo y, por lo tanto, pueden ser considerados como posibles sustitutos (Ullah y col., 2010).

El sistema $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{TiO}_3$ (BNKT), presenta un límite de frontera morfotrópica en las composiciones $x = 0.16-0.20$ (Zhang, Y.R., 2008), que favorece la aparición de propiedades similares a las de los PZT (Figura 1.9). Además, por su estructura compleja este material también presenta un comportamiento relaxor (Trelcat y col., 2012).

Estas características y las buenas propiedades lo convierten en un buen material para ser sustituto del PZT.

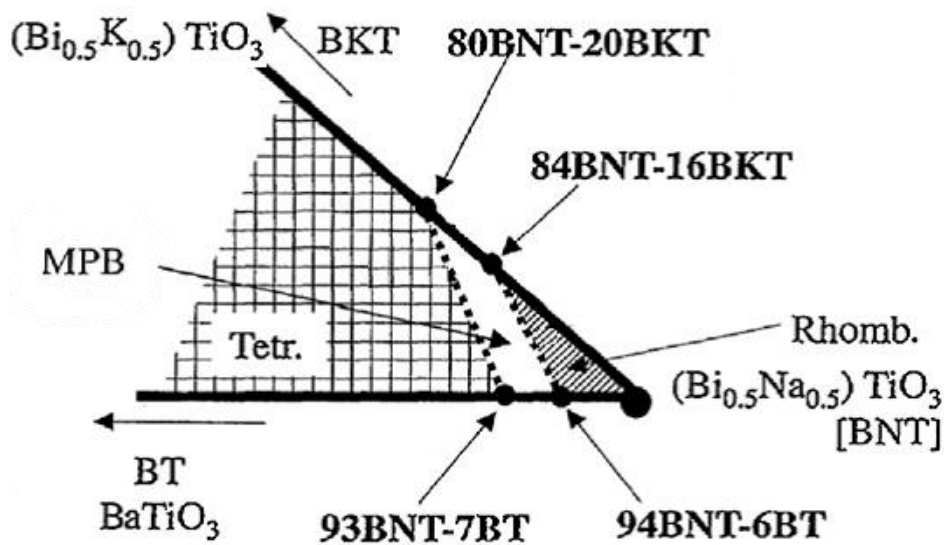


Figura 1.9. Diagrama de fases ternario perteneciente al sistema BNKT con borde de fase morfotrópica (Trelcat y col., 2012).

1.5. Objetivos

Objetivo General

El objetivo general de este proyecto es obtener materiales piezoeléctricos pertenecientes al sistema $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$, mediante el método de reacción en estado sólido con la incorporación de una etapa de activación mecanoquímica.

Objetivos Específicos

- a) Sintetizar polvos cerámicos de composición $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) con tamaño de partícula controlado, mediante la implementación de una etapa de activación mecanoquímica de los reactivos sólidos que permita disminuir la temperatura de formación de la fase deseada.
- b) Conformar los polvos desarrollados para lograr piezas cerámicas densas por prensado uniaxial y sinterizado a distintas temperaturas.
- c) Analizar la influencia del contenido de elementos alcalinos sobre la constante piezoeléctrica, y la microestructura final de los cerámicos de composición BNKT.
- d) Evaluar las propiedades estructurales, microestructurales y ferroeléctricas de los materiales obtenidos y correlacionar las propiedades finales con las características microestructurales y estructurales de los dispositivos.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1.1 Síntesis del polvo cerámico

El polvo de composición $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) se obtuvo por reacción en estado sólido con y sin activación mecanoquímica previa de los materiales precursores mostrados en la Tabla 2.1

Reactivos	Marca	Pureza [% en peso]
K_2CO_3	Cicarelli, Argentina	99,99%
Na_2CO_3	Cicarelli, Argentina	99,99%
Bi_2O_3	Aldrich, USA	99,9%
TiO_2	Aldrich, USA	99,9%

Tabla 2.1. Precursores utilizados para la formación de la fase BNKT

Las etapas seguidas para obtener las muestras se presentan en la Figura 2.1 y se detallan a continuación:

-*Secado*: Los precursores se secaron por 2h a 150°C, para reducir la presencia de agua adsorbida en los polvos comerciales y pesar las cantidades reales para la composición deseada.

-*Pesaje*: Se realizó el pesado de los precursores para obtener 2g finales de BNKT de composición estequiométrica. En el Capítulo 5, se utilizó un exceso del 2% p/p de ambos carbonatos.

En la ruta sin activación mecanoquímica se prosiguió a realizar el siguiente paso:

-*Mezclado*: Las mezclas se molieron en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7, Alemania, 1450rpm) durante 15 minutos en medio alcohólico (isopropanol absoluto) para asegurar el correcto mezclado de los mismos usando recipientes y medio de molienda de circonia,. El polvo fue secado a 90°C durante 24 h en estufa para eliminar el solvente y tamizado utilizando tamiz de 62 μm .

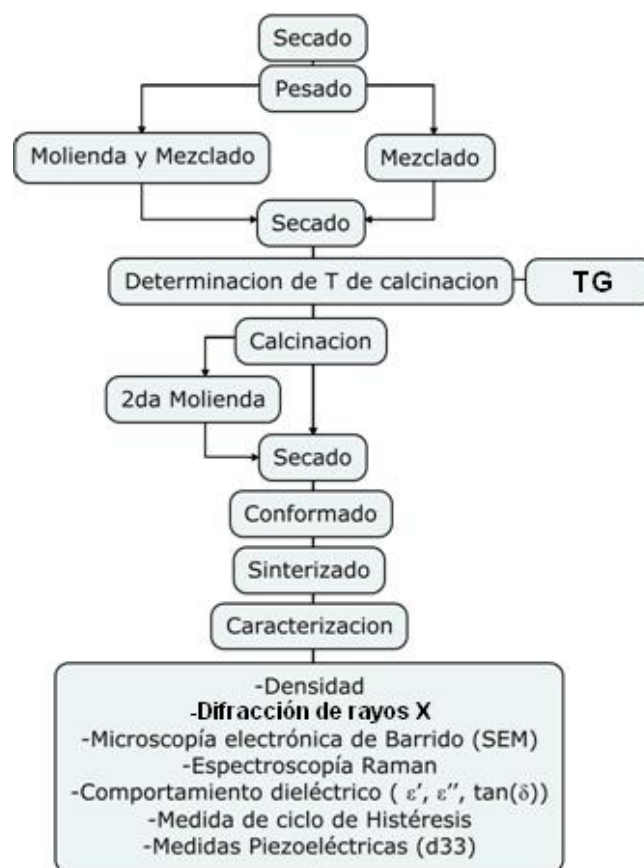


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la secuencia experimental

En cambio, en la ruta con activación mecanoquímica se realizó una molienda de larga duración.

-Molienda y mezclado: Las mezclas se molieron en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7, Alemania, 1450rpm) durante 5h con intervalos de encendido/apagado de 15min/10min, en medio alcohólico para asegurar el correcto mezclado de los mismos usando recipientes y medios de molienda de circonia (1 bola de circonia de 10mm de diámetro por cada gramo de polvo). El polvo fue secado a 90°C durante 24h para eliminar el medio alcohólico y fue tamizado utilizando tamiz de 62μm.

Los polvos obtenidos se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TG) para determinar la temperatura de calcinación que asegure la eliminación completa de los carbonatos y la formación de la fase BNKT.

-Calcinación: Los polvos fueron sometidos a tratamientos térmicos en atmósfera de aire para calcinarlos, descomponer los carbonatos y formar la fase BNKT. Se utilizó una mufla (Indef Modelo 273, Argentina) para el tratamiento térmico. En base a los resultados obtenidos a partir del análisis TG, se escogieron como temperaturas de calcinación 700 y 850°C para los polvos sin exceso de carbonatos y un rango de temperaturas de calcinación entre 500 y 800°C para los polvos con exceso de

alcalinos (Figura 2.2). En todos estos ciclos se utilizó una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 5°C/min y un tiempo de permanencia a la temperatura de calcinación de 2 h.

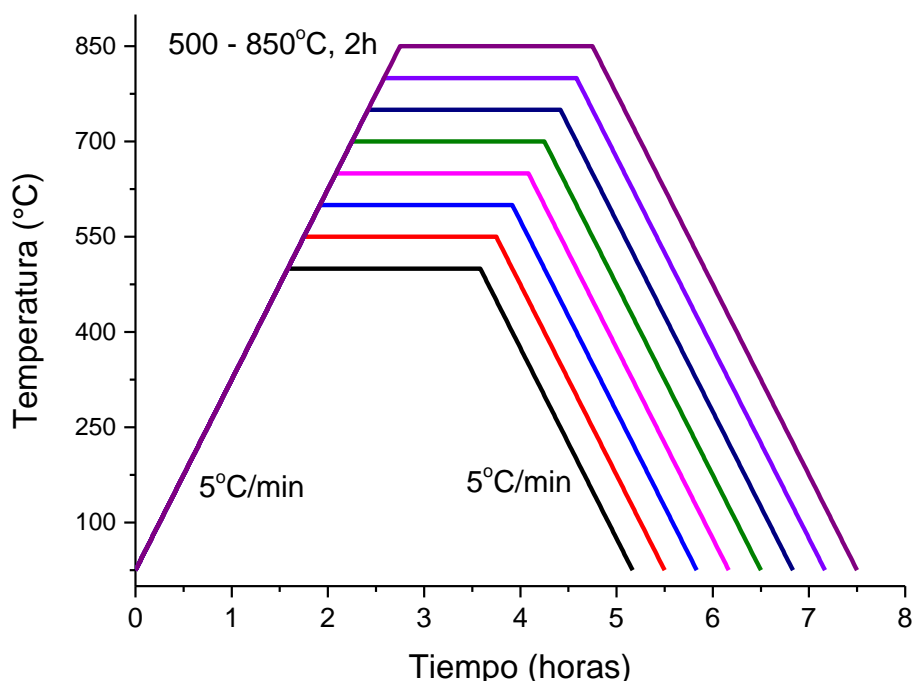


Figura 2.2. Ciclos de calcinación utilizados

-Molienda: Luego del ciclo de calcinación, se prosiguió a moler nuevamente el material en el molino planetario por 15min, en medio alcohólico, para eliminar los posibles cuellos formados durante la calcinación. Los polvos obtenidos se secaron nuevamente a 90°C por 24h para eliminar el solvente y el polvo resultante se tamizó utilizando una malla de 62µm.

El material cerámico calcinado se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), para verificar la total formación de la fase esperada y la inexistencia de fases espurias.

2.1.2. Conformado y sinterizado de las pastillas cerámicas

-Conformado: Con los polvos calcinados se conformaron pastillas de 5 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Se utilizó alcohol polivinílico como ligante (PVA 2,5 ml/500 mg BNKT), para facilitar el conformado y aumentar la resistencia en verde del material. Para el conformado de las pastillas se utilizó una presión uniaxial de 100 MPa con una prensa hidráulica (Carver Laboratory Press, USA).

-*Sinterizado*: El tratamiento de sinterizado se realizó a temperaturas de 1100 y 1150°C para los polvos sin exceso de alcalinos y entre 1075 y 1150°C con intervalos de 25°C para los polvos a los cuales se le agrego alcalinos en exceso, durante 2h en atmósfera de aire y velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. En todos los casos las pastillas fueron dispuestas en una “cama” del mismo polvo para eliminar la posible contaminación de las pastillas con alúmina del crisol o navecillas y reducir las pérdidas de sodio, potasio o bismuto durante el proceso de sinterizado.

2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras fueron caracterizadas a través de Difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica barrido (SEM), espectroscopía Raman y una completa caracterización eléctrica a través del análisis de las propiedades dieléctricas a diferentes temperaturas y frecuencias, de la constante piezoeléctrica y del ciclo de histéresis ferroeléctrico a varias temperaturas. Asimismo, se determinó la densidad de las muestras sinterizadas mediante el método de Arquímedes.

2.2.1. Medidas de densidad

La densidad aparente de las pastillas sinterizadas se determinó mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua. Para llevar a cabo este proceso se midió el peso de las pastillas secas, sumergidas en agua y húmedas luego ser retiradas del agua. Utilizando la Ecuación 2.1 se determinó la densidad aparente de cada una de las muestra. Los datos obtenidos se analizaron estadísticamente para así obtener un valor medio de densidad aparente para cada sistema con su respectiva desviación estándar. A partir de este método fue posible también determinar el grado de densificación del material al utilizar un valor de densidad teórica de 5,97 g/cm³ (Trelcat y col., 2012).

$$\delta_{aparente} = \frac{m_{seca} \cdot \delta_{H_2O}}{m_{humeda} - m_{sumergida}} \quad (2.1)$$

donde,

- m_{seca} : masa de la muestra en seco;
- m_{humeda} : masa de la muestra húmeda;
- $m_{sumergida}$: masa de la muestra sumergida en agua;
- δ_{H_2O} : densidad del agua a la Temperatura de trabajo.

2.2.2. 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 dispersar 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 dispersados por los átomos en un set de planos cristalinos un máximo ocurrirá cuando se cumpla la Ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2.2)$$

donde,

- n es un número entero;
- λ es la longitud de onda empleada;
- 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 los patrones de difracción presentan información inherente a 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 difractómetro PANalytical, X'pert Pro, Holanda, bajo radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$).

2.2.3. Análisis termogravimétrico (TG)

En el análisis termogravimétrico (TG) se detectan variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico frente al mismo patrón y suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales bajo estudio. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización (Mathot, 1994; Wendlandt, 1986; Mackenzie, 1972 y Keattch y col., 1975).

En este estudio las muestras fueron colocadas dentro de crisoles de platino y se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50, Japón (TG). Se utilizaron entre 2 y 20 mg de masa de sólido para llevar a cabo los ensayos, los cuales se registraron en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 1000 °C, bajo un flujo de aire de 0.04 L min⁻¹, usando una rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹. Las condiciones de trabajo fueron fijadas simulando las posibles condiciones de calcinación.

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

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

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

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

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico JEOL 6460LV, Japón, para el análisis de las muestras. Para el análisis mediante EDS el sistema usado fue un EDAX Genesis XM4 - Sys 60, USA, equipado con analizador multicanal EDAX mod EDAM IV, detector de zafiro Si(Li) y ventana de Be super ultra delgada, y software EDAX Genesis versión 5.11. Dado que las muestras observadas son dieléctricas, se las recubrió con una pequeña lámina de oro mediante Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD, Denton Vacuum Desk II, USA).

Para la realización de este trabajo también se utilizó un SEM con emisión de campo (FE-SEM) en el que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas eléctricamente y con una mejor resolución. La caracterización microestructural de las diferentes muestras se realizó con un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Hitachi, S-4700, USA, FESEM con una resolución de 1,5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV. La tensión de trabajo empleada fue de 20 kV. Las muestras fueron metalizadas mediante "sputtering" con una capa conductora de oro de un espesor menor o igual a 100 \AA para conseguir una superficie conductora (equipo EMSCOPE, Reino Unido, a vacío).

Las muestras sinterizadas fueron previamente pulidas a espejo utilizando una pulidora y suspensión de alúmina, y tratadas térmicamente a 50°C por debajo de la temperatura de sinterizado durante 15 minutos.

2.2.5. Espectroscopía Raman

El efecto Raman se encuentra 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.

La caracterización mediante espectroscopía Raman de las muestras de BNKT con exceso de alcalinos fue realizada en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV, Madrid, España) y se utilizó un microscopio Raman Confocal acoplado con AFM modelo Witec ALPHA 300RA, Alemania, con una fuente de excitación laser de Nd:YAG a 532 nm. La potencia del láser es regulable acorde a las características de cada material para poder minimizar los efectos de calentamiento sobre las muestras.

Las muestras de composición estequiométrica fueron analizadas en INTEMA, utilizando un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, Reino Unido, 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

Con el objetivo de caracterizar estas propiedades se depositaron electrodos de plata sobre ambas caras plano paralelas, utilizando pintura de plata¹.

Propiedades dieléctricas (ϵ' , ϵ'' , $\tan(\delta)$)

Las muestras fueron sometidas a un campo de frecuencia variable y se registró la capacidad (C_p) y la tangente de pérdida ($\tan(\delta)$). 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.

¹ Las mediciones registradas a temperatura ambiente fueron tomadas en INTEMA, mientras que las mediciones a mayores temperaturas fueron realizadas en el ICV (Madrid, España).

$$\varepsilon' = \frac{Cp \cdot h}{A \cdot \varepsilon_0} \quad (2.3)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.4)$$

- ε' : parte real de la permitividad;
- ε'' : parte imaginaria de la permitividad;
- Cp: capacidad;
- $\tan(\delta)$: tangente de pérdida;
- ε_0 : permitividad del vacío;
- h: espesor;
- A: área del electrodo

Las mediciones a temperatura ambiente, fueron realizadas con los analizadores de impedancia (HIOKI 3522-50 y 3535, Japón) y una celda Novocontrol BDS 1200, Alemania, con cables compensados. Este equipamiento permitió realizar un barrido de frecuencias en un rango comprendido entre 1Hz – 10MHz con resolución de 1mHz.

Las mediciones a alta temperatura fueron realizadas con un analizador impedancia de precisión HP 4294 A. Este analizador de impedancia permite realizar un barrido de frecuencias en un rango comprendido entre 40Hz–110MHz, con una resolución de 1 mHz. Para el calentamiento de las muestras se empleó un horno tubular vertical asistido por un controlador de temperaturas (Eurotherm modelo 2404, Alemania).

Medidas de ciclo de histéresis

La determinación del ciclo de histéresis se utiliza para analizar y caracterizar eléctricamente materiales cerámicos ferroeléctricos no lineales tanto en volumen como en películas delgadas. En este trabajo se utilizó un equipo Radiant Techonologies, Inc, USA, modelo RT6000HVS controlado por una computadora tipo PC–486. El rango de tensión de medición utilizado fue de 500 a 4000 V.

Los discos se colocaron entre los electrodos del portamuestras del equipo, sumergidos en aceite de silicona. Se realizó un barrido de tensión a partir de 500 V hasta un valor de campo cercano a 40 kV/cm. A partir del ciclo de histéresis se determinó la polarización remanente, Pr, el campo coercitivo, Ec, así como la polarización de saturación, Ps, de las diferentes muestras.

La respuesta ferroeléctrica en función de la temperatura, se efectuó en una celda de calentamiento y un baño termoestático a temperaturas comprendidas entre los 0–200 °C, Fig. 2.3.

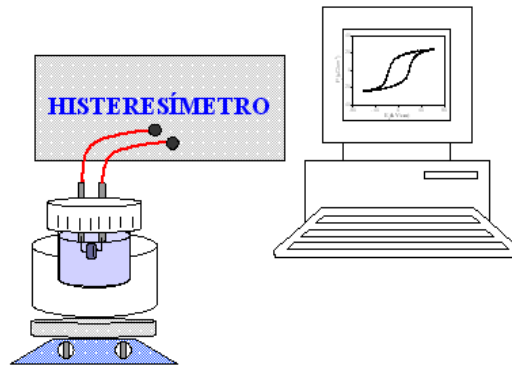


Figura 2.3. Esquema del sistema de medición del ciclo de histéresis en función de la temperatura.

Para la determinación de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras estequiométricas, se utilizó el método Sawyer-Tower. El circuito utilizado se muestra en la Figura 2.4. Las muestras fueron dispuestas entre electrodos, en un baño de silicona a temperatura ambiente, y se varió la tensión hasta alcanzar 4500V a 50Hz (Vitrek V73, USA). De esta forma fue posible registrar la polarización de la muestra en función de la tensión aplicada.

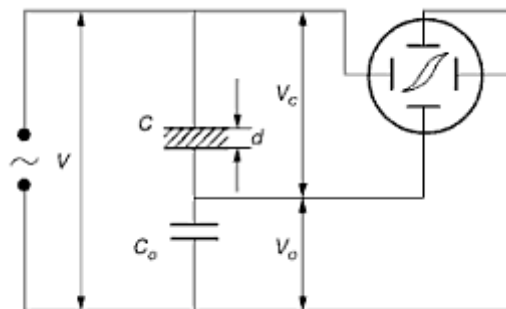


Figura 2.4. Circuito Sawyer-Tower para medir los ciclos de histéresis a temperatura ambiente. C_0 : Capacidad conocida // C : Capacidad del Material Ferroeléctrico.

Medidas piezoeléctricas (d_{33})

Previo a la determinación de la constante piezoeléctrica, las muestras fueron polarizadas. Para ello, se las sometió a un campo eléctrico continuo de 4 KV/mm durante 60 min a temperatura ambiente. La constante piezoeléctrica d_{33} fue

determinada utilizando un equipo d_{33} Test Meter Sinoceramics, Inc., Rep. Popular de China. 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 para permitir la lectura directa de la constante piezoeléctrica (d_{33}).

CAPÍTULO III

Síntesis mediante reacción en estado sólido de la fase BNKT

3.1. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos piezoeléctricos libres de plomo poseen propiedades optimizadas cuando sus composiciones se encuentran en el borde de fase morfotrópica (MPB). Entre estos cerámicos libres de plomo, se han desarrollado los sistemas $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) y $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) debido a sus excelentes propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas. Específicamente en el sistema binario BNT-BKT, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$, se genera un borde de fase morfotrópico donde las propiedades electromecánicas son excelentes (Ullah y col. 2010).

Acorde a resultados previos de otros autores, es posible obtener la fase BNKT a través del método de reacción en estado sólido, donde se mezclan los componentes de partida previo al tratamiento térmico a 850°C (Li y col. 2011; Wang y col. 2012). Estas altas temperaturas resultan necesarias para que los componentes de la mezcla posean la energía térmica suficiente para superar las barreras de difusión atómicas/iónica para la reacción de formación de la perovskita (Ullah y col. 2010). Posteriormente los polvos obtenidos son prensados y sinterizados a temperaturas próximas a 1150°C para evitar la pérdida de potasio, sodio y bismuto por volatilización durante el sinterizado. En base a estos antecedentes, en este capítulo se estudia la obtención de la fase BNKT mediante el método de reacción en estado sólido y la influencia de distintas condiciones de sinterizado que permitan obtener cerámicos con comportamiento piezoeléctrico.

3.2. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

La Figura 3.1 muestra las curvas del análisis termogravimétrico (TG) correspondiente a los reactivos de partida luego del mezclado manual en mortero de ágata (a) y un mezclado en molino planetario a 1450 rpm durante 15 minutos (b). En la gráfica se observa que las características del proceso de mezclado posee una fuerte influencia sobre la temperatura de formación de la fase BNKT. En el intervalo de temperaturas de 25 a 1000°C , la muestra mezclada en forma manual perdió aproximadamente un 6,25% de peso y la mezclada en molino planetario perdió un ~6,9%. Estas pérdidas de peso se atribuyen a la pérdida de agua a temperaturas

cercanas a 100°C y a la pérdida de dióxido de carbono producto de la descomposición de los carbonatos para la formación de la fase BNKT a T entre 650°C y 750°C.

El polvo que sólo fue mezclado en forma manual culmina su pérdida de peso a 813°C. Este registro concuerda con publicaciones anteriores que utilizan 850°C como temperatura de calcinación para asegurar la formación completa de la fase. Por otra parte, cuando se analizan los datos obtenidos para el polvo que recibió una molienda de 15 min en el molino planetario, se identifica que la pérdida de peso finaliza a 660°C, aproximadamente 150°C por debajo de lo obtenido en el caso anterior.

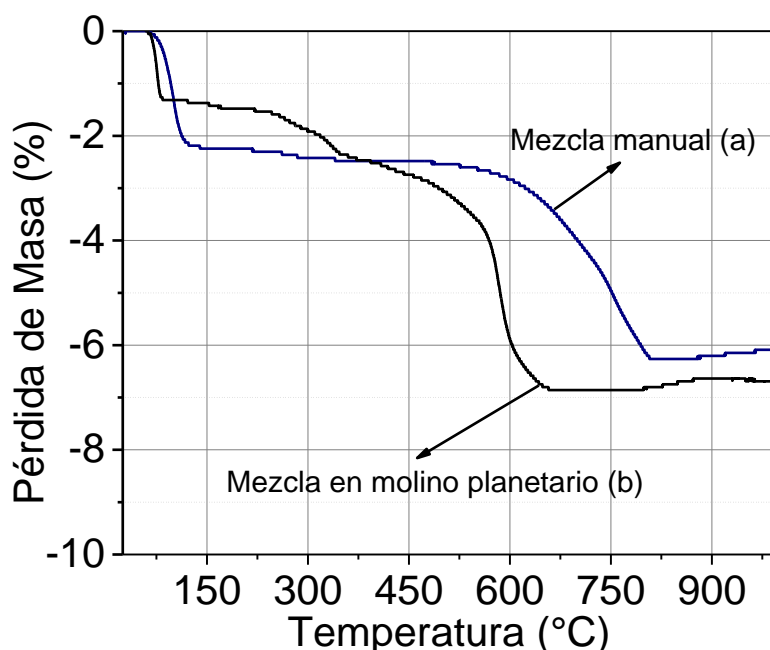


Figura 3.1. TG comparativo de BNKT estequiométrico con mezclado y desaglomeración manual (a) y en molino planetario por 15 min (b).

A partir de estos valores obtenidos se decidió a calcinar el polvo mezclado en forma manual a 850°C y en el molino planetario a 700 y 850°C.

Para verificar la formación de la fase BNKT se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), obteniendo los diagramas de difracción que se aprecian en la Figura 3.2. Estos patrones permiten identificar picos atribuibles a la fase BNKT con estructura perovskita y la aparición de una fase secundaria en el sistema mezclado manualmente y calcinado a 850°C en concordancia a lo reportado en trabajos previos (Wang y col. 2012; Ullah y col. 2010). Esta fase secundaria puede ser atribuida a la formación de una fase sin bismuto tal como $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$ (estructura monoclinica, JCPDS N° 40-0403 y 74-0275)

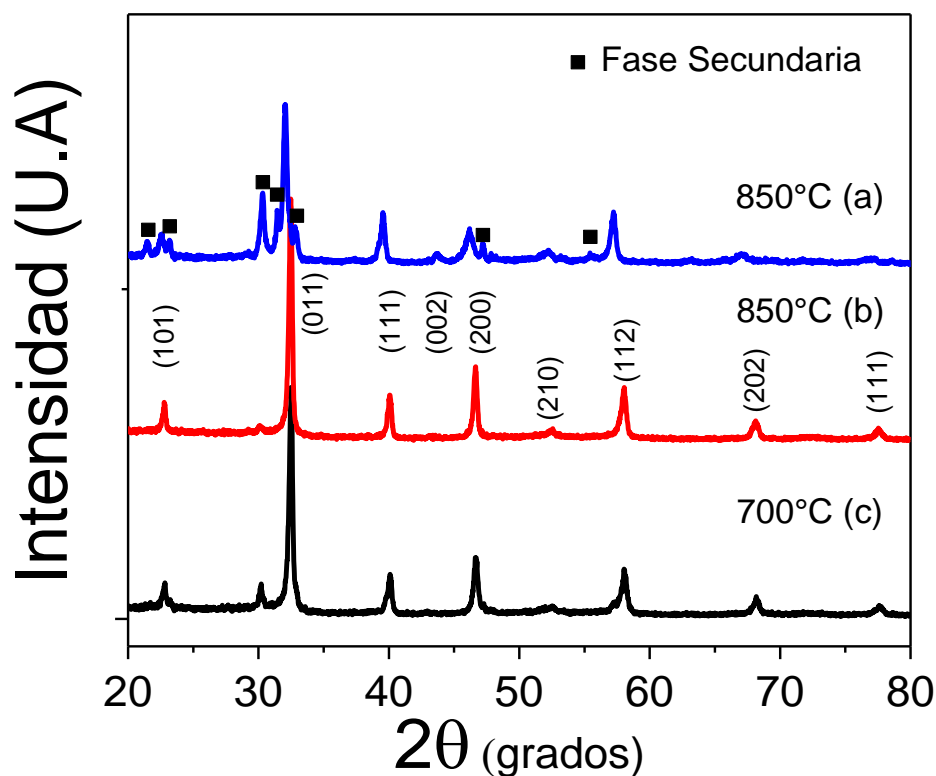


Figura 3.2. Diagrama de DRX de los polvos obtenidos por (a) mezclado manual a 850°C, (b) y (c) molino planetario a 700 y 850°C.

A partir de estos resultados, se continuó el trabajo con las muestras que poseen un tratamiento previo en el molino planetario, dado que esta metodología permitió reducir el contenido de fase secundaria.

3.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO

De acuerdo a las temperaturas de sinterizado que comúnmente se utilizan para estos materiales se seleccionaron las temperaturas de sinterización 1100 y 1150°C (Li y col. 2011).

En la Figura 3.3 se aprecian los patrones de Difracción de Rayos X de las muestras calcinadas a 700°C y 850°C y sinterizadas a 1100°C y 1150°C durante 2h. Se puede observar que todos los sistemas presentan una fase principal tipo BNKT con estructura perovskita. Al analizar con más detalle los diagramas de rayos X de las muestras calcinadas a 850°C y sinterizadas a 1150°C (850°C-1150°C), se observan que estas presentan una fase secundaria similar a la encontrada en el sistema que

sólo recibió un mezclado manual, que puede ser atribuida a una fase sin Bi tal como $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$ (estructura monoclinica, JCPDS N° 40-0403 y 74-0275)

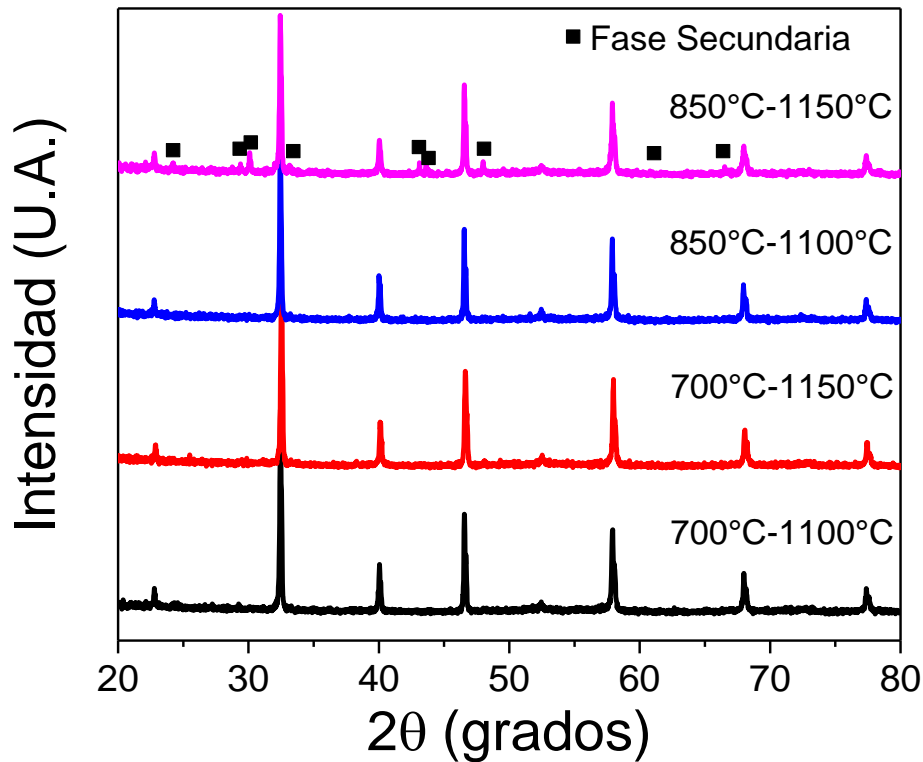


Figura 3.3. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras cerámicas de BNKT sinterizadas a 1100 y 1150°C

En todos los materiales se observan los picos ubicados en 40 y 46,5° (Figura 3.4) se destaca el desdoblamiento de ambos picos, debido a la coexistencia entre una simetría romboédrica, R, y una simetría tetragonal, T. Este resultado es indicativo de la existencia de un borde de fases morfotrópico característico de estos materiales con comportamiento piezoeléctrico (Kreisel y col, 2000).

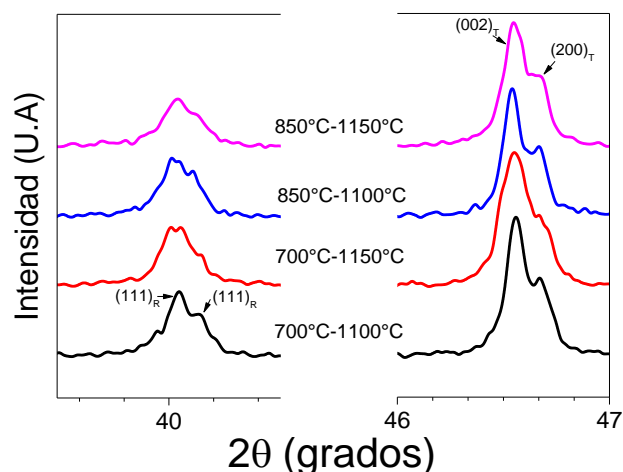


Figura 3.4. Diagramas de difracción de rayos X ampliados en las regiones comprendidas entre $39,5^\circ$ y $40,5^\circ$ (izquierda) y 46° y 47° (derecha).

La Tabla 3.1 muestra los valores medidos de densidad aparente de los distintos sistemas. Se observa que las muestras calcinadas a 700°C y sinterizadas a 1100°C presentan los menores valores de densidad, mientras que el resto de los sistemas no registran grandes cambios en los valores de densificación.

$T_{\text{calcinación}}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{sinterización}}$ ($^\circ\text{C}$)	Densidad aparente (g/cm^3)	Desviación estándar	Porcentaje de densificación
700	1100	5,46	0,26	91,5%
700	1150	5,59	0,13	93,8%
850	1100	5,61	0,03	93,9%
850	1150	5,60	0,01	93,8%

Tabla 3.1. Densidad aparente promedio de las muestras de BNKT (Densidad teórica $5,97 \text{ g}/\text{cm}^3$, Trelcat y col., 2012)

Con el objetivo de obtener información sobre la microestructura se realizaron micrografías electrónicas de barrido de las muestras tratadas a diferentes temperaturas. En la Figura 3.5 se aprecia una vista general de la superficie de las muestras. En todas ellas se observa la presencia de una fase mayoritaria con pequeño tamaño de grano y una fase secundaria, minoritaria, con distinta morfología. Cabe resaltar que, debido al límite de detección de la técnica de Difracción de rayos X, cantidades de fase mayores al 5%, mediante los patrones de DRX sólo se observó la presencia de fases secundarias en las muestras tratadas a 850°C y sinterizadas a las mayores temperaturas.

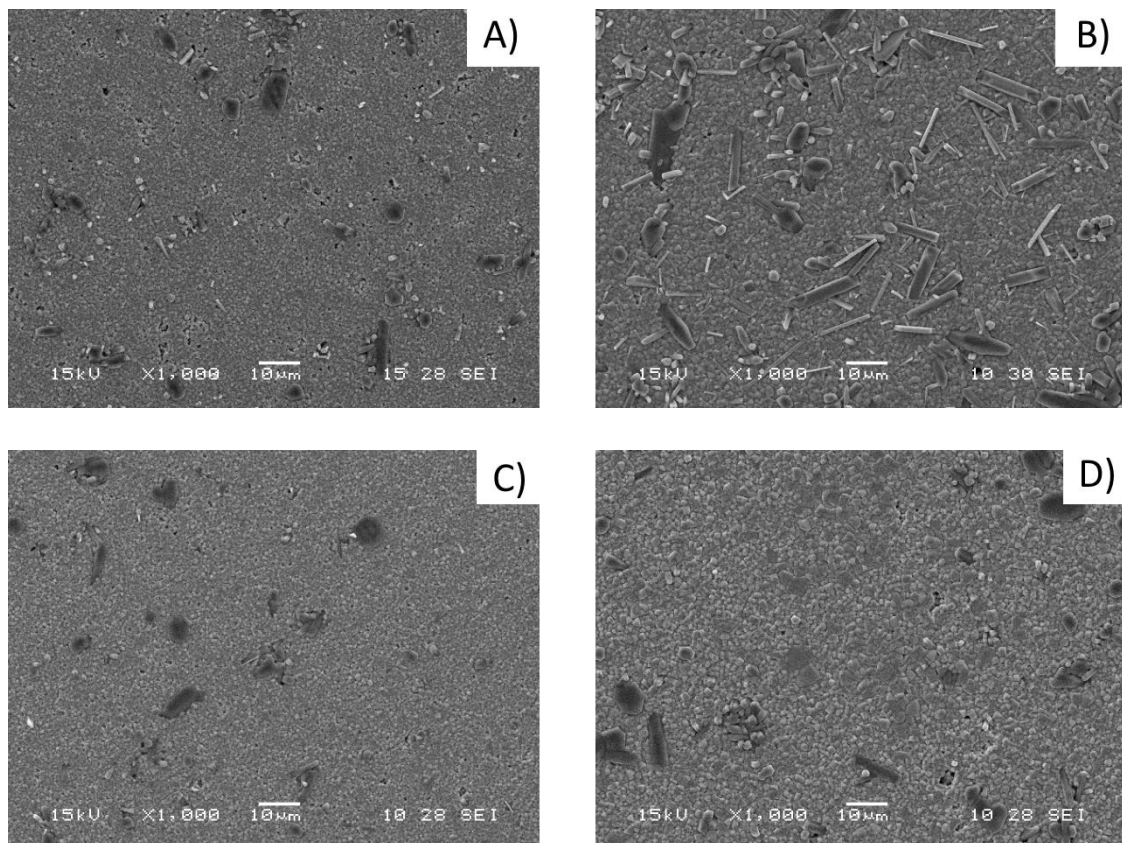


Figura 3.5. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cerámicos de BNKT con distintos tratamientos térmicos (A) 700°-1100°C, (B) 700°-1150°C, (C) 850°-1100°C y (D) 850°-1150°C.

Cuando se observan las muestras con una mayor magnificación, es posible apreciar la morfología de los granos de la fase mayoritaria (Figura 3.6). A partir de la figura se puede establecer que la temperatura utilizada para la calcinación de las muestras, no posee un efecto importante sobre el tamaño de grano final de las muestras sinterizadas. Por el contrario, el tamaño de grano resulta altamente sensible a la temperatura de sinterizado seleccionada. A su vez, se observa que las muestras calcinadas a 700°C y sinterizadas a 1100°C presentan tamaño de grano más pequeño y un mayor porosidad, que concuerda con los menores valores de densidad registrados en estas muestras.

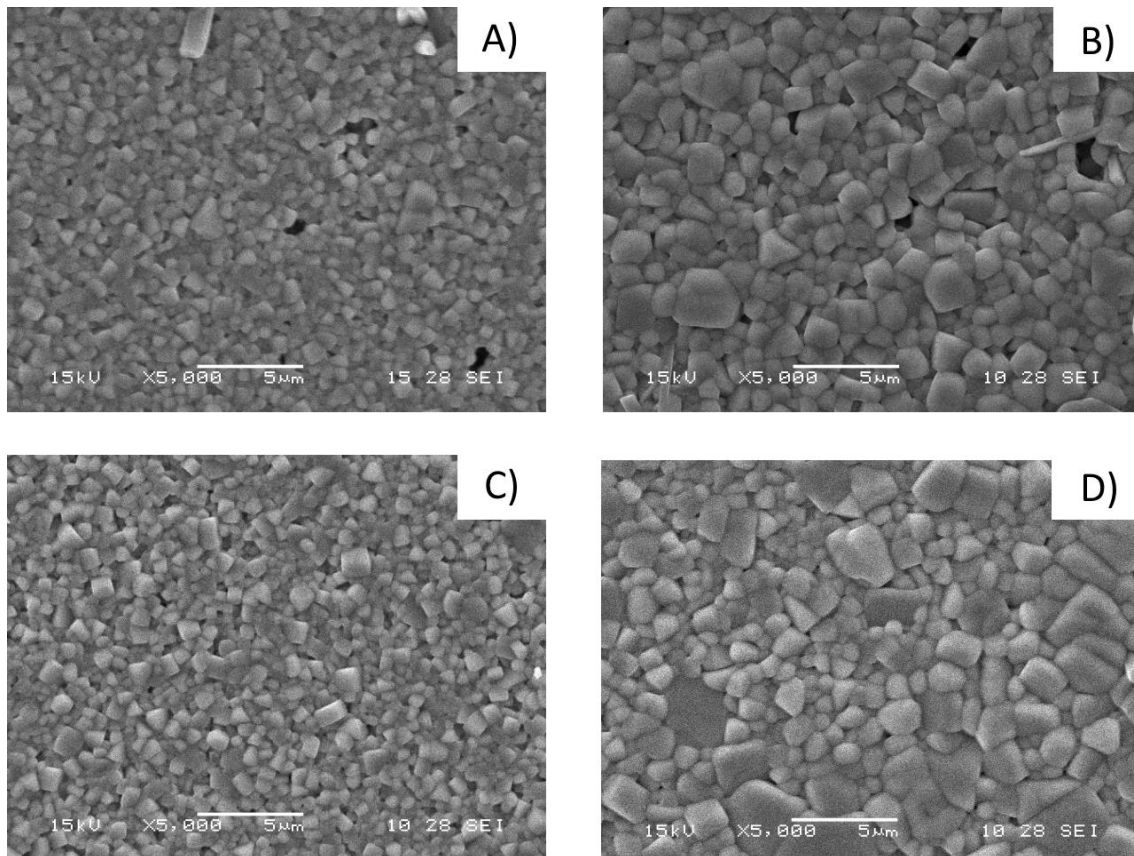


Figura 3.6. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cerámicos de BNKT con distintos tratamientos térmicos (A) 700°-1100°C, (B) 700°-1150°C, (C) 850°-1100°C y (D) 850°-1150°C.

Con el objetivo de analizar las posibles variaciones composicionales en las muestras sinterizadas, se realizaron mapeos de los distintos elementos mediante EDS. En los mapeos se observa que las fases secundarias resultan pobres en bismuto (A) y ricas en potasio (B) y titanio (E). En la Figura 3.7, se muestra, a modo de ejemplo, el mapeo correspondiente a la muestra calcinada a 700°C y sinterizada a 1100°C. En el resto de las muestras se registraron similares distribuciones de elementos al presentado en la Figura 3.7.

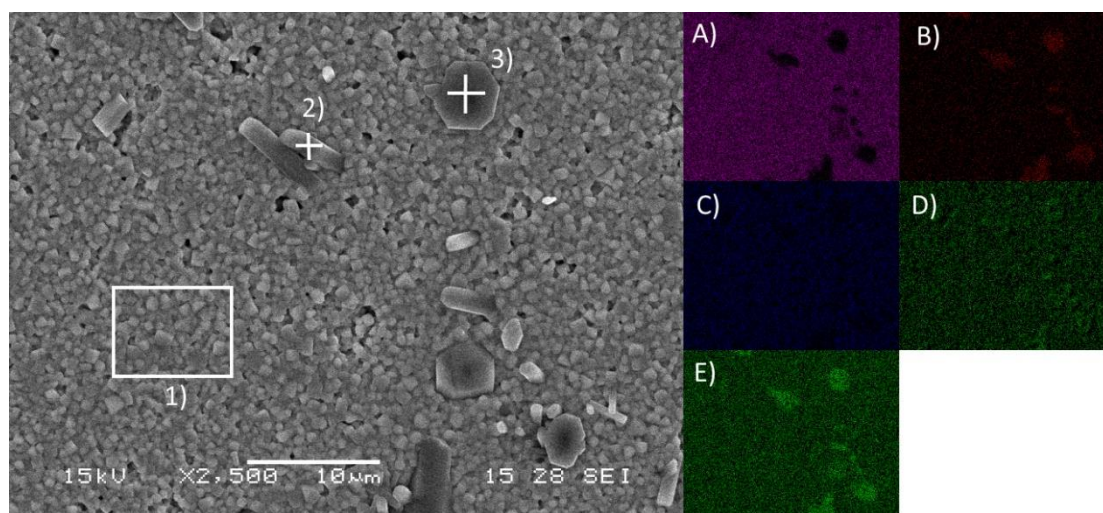


Figura 3.7.Detalle de las zonas analizadas mediante EDS y mapeos de los distintos elementos presentes en la muestra BNKT 700-1100 A) Bi, B) K, C) Na, D) O y E) Ti.

Asimismo, se realizó el análisis cuantitativo de los elementos en distintas zonas de la muestra (Figura 3.7). Cuando se analiza la zona 1, perteneciente a la fase principal, se observa que posee un exceso en el contenido de bismuto y sodio respecto a la formulación original. En cambio, los puntos 2 y 3 registran una composición similar rica en potasio y pobre en bismuto y sodio, aunque difieren en las morfologías desarrolladas. Estos resultados indican que la fase secundaria que se genera en estos materiales, presenta la misma composición elemental. Si bien otros autores indican que la pérdida de elementos alcalinos por volatilización durante el sinterizado produce un desbalance en la composición de la fase principal, a través de los resultados obtenidos en este estudio se podría determinar que la generación de la fase secundaria durante el sinterizado es la responsable del desbalance en la fase principal.

	Bi	Na	K	Ti	O
Estequiometría	0,5	0,4	0,1	1	3
Zona 1	0,67	0,52	0,04	1,14	2,63
Punto 2	0,07	0,16	0,31	1,43	3,04
Punto 3	0,02	0,15	0,34	1,53	2,96

Tabla 3.2.Composiciones derivadas de los espectros EDS correspondientes a las regiones mostradas en la Figura 3.7.

Para obtener información adicional de la estructura se realizó un análisis mediante espectroscopía Raman de las muestras a temperatura ambiente. El análisis Raman se hizo en diferentes regiones de las pastillas sinterizadas entre 100 y 900cm^{-1} (Figuras 3.8 y 3.9).

Se puede observar en la Figura 3.8 que se encuentran presentes las seis bandas de vibración correspondientes a BNKT, cuatro principales y dos secundarias. La amplitud y la superposición de las bandas de Raman refleja la fuerte anarmonicidad y el inherente desorden de los sitios-A. El modo activo de Raman (A1) que se observa a 146 cm^{-1} está relacionado a las vibraciones de los sitios A de la perovskita, que podría ser debido a la distorsión de los cationes o grupos octaédricos $[\text{BiO}_6]$, $[\text{NaO}_6]$ y $[\text{KO}_6]$. El pico a 278 cm^{-1} está asociado con las vibraciones del enlace Ti-O, el pico ancho que abarca entre $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a dos picos superpuestos se atribuye a las vibraciones del octaedro TiO_6 . (Maqbool y col. 2014)

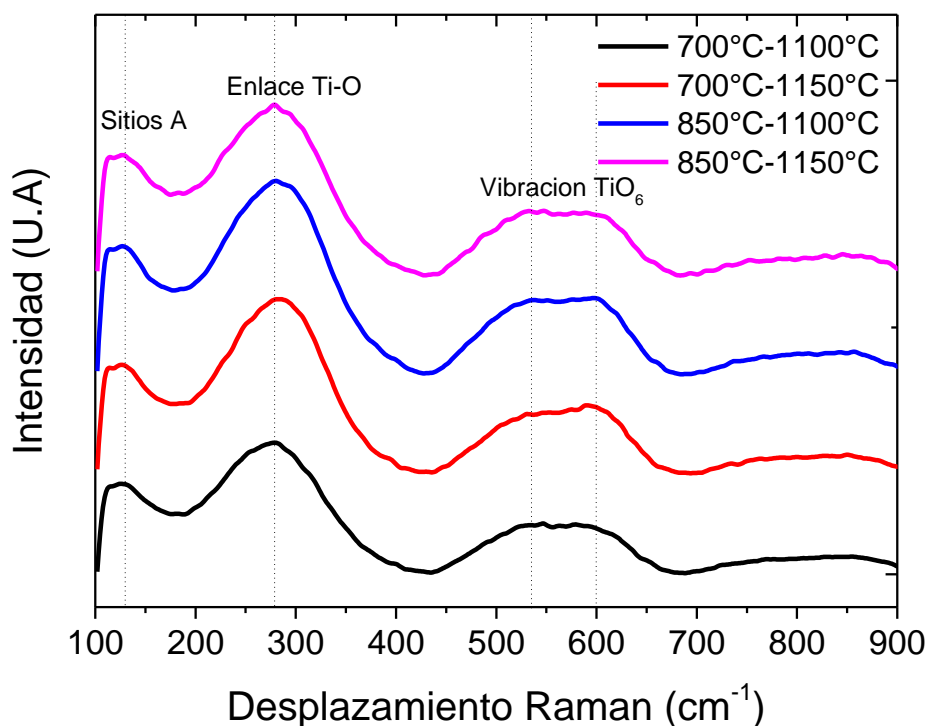


Figura 3.8. Espectroscopía Raman aplicado a la fase principal de las muestras de BNKT

Además, nuevos picos relacionados a una fase secundaria asignada a $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ se puede observar en la Figura 3.9. La señal ubicada en 500 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones del estiramiento de K-O-Ti. Los picos en 655 cm^{-1} han sido asignados al estiramiento de los enlaces Ti-O-Ti. Los picos cercanos a 870 cm^{-1}

son reportados para la vibración longitudinal del enlace corto Ti-O en el octaedro distorsionado TiO_6 . Los picos 240 y 400 cm^{-1} característicos del enlace K-O-Ti conteniendo enlaces Ti-O cortos también son observados (Meng y col., 2006). Aunque las fases secundarias no han sido detectadas mediante la técnica de DRX a las temperaturas de sinterizado más bajas, la espectroscopía Raman confirmaría la formación de una fase secundaria con composición cercana a $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en todas las muestras.

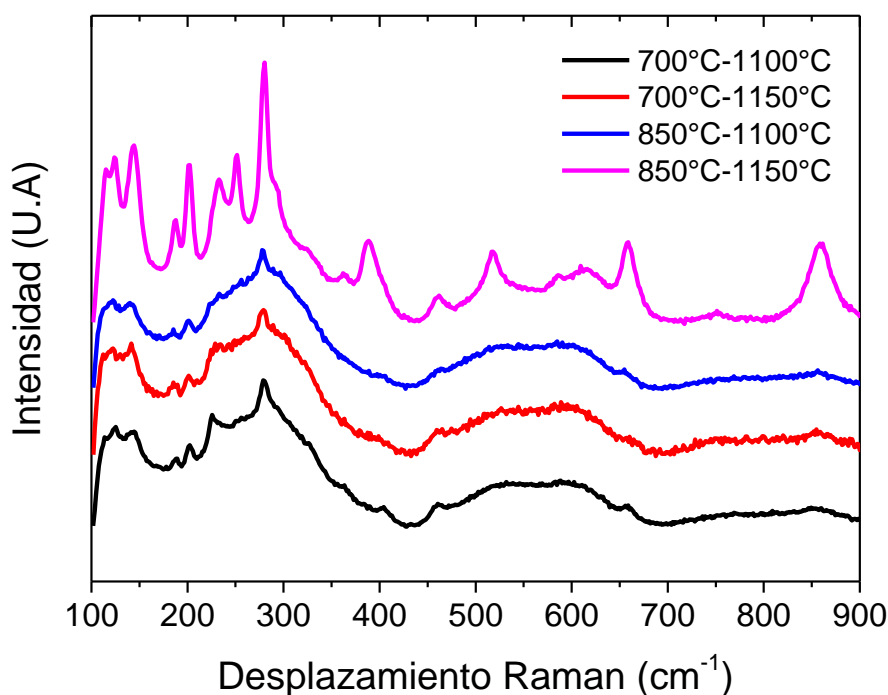


Figura 3.9. Espectroscopía Raman aplicado a la fase secundaria de las muestras de BNKT

3.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS

En la Figura 3.10, se presentan las curvas de permitividad relativa (ϵ') y pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de los distintos sistemas. Se observa que las muestras que fueron sinterizadas a 1150°C presentan mayores valores de permitividad dieléctrica que las muestras sinterizadas a 1100°C. De igual modo, las muestras calcinadas a 700°C registran mayores valores en esta propiedad que las que fueron calcinadas a 850°C. El incremento en el valor de la permitividad dieléctrica puede relacionarse con el aumento en el tamaño de los granos a mayores temperaturas de sinterizado, así como al contenido de fase secundaria. En todas las

muestras se puede apreciar las bajas pérdidas que presentan sin importar la temperatura de tratamiento.

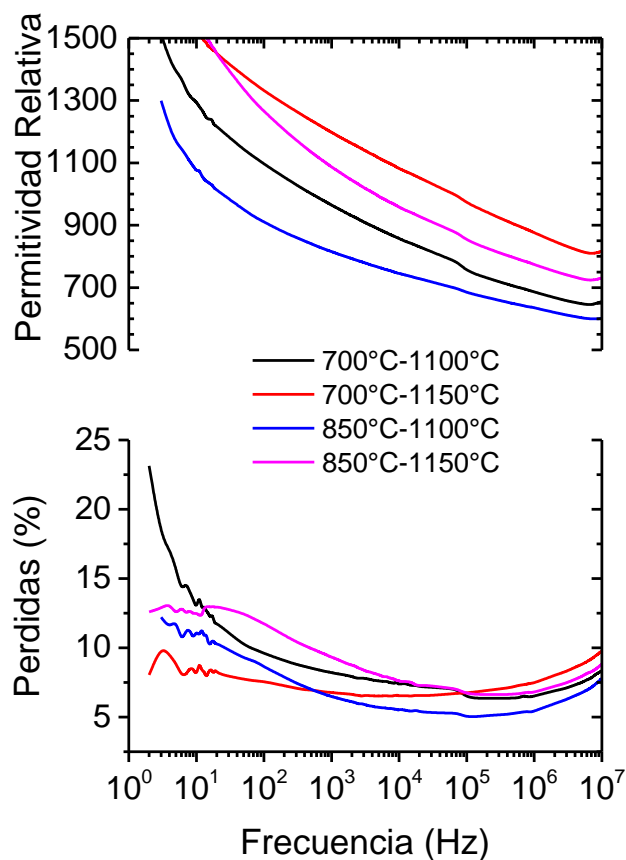


Figura 3.10. Curvas de Permitividad Relativa y Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de las muestras sinterizadas.

En la Tabla 3.3 se resumen los valores del coeficiente piezoeléctrico de las muestras. Estos valores resultan inferiores a los reportados en la literatura (Trelcat y col., 2012), probablemente debido al contenido de fase secundaria y al grado de porosidad registrado en estas muestras.

$T_{\text{calcinación}}$	$T_{\text{sinterización}}$	ϵ'	$\text{Tan}(\delta)$ (%)	d_{33} (pC/N)
700°C	1100°C	857	7,38	27
	1150°C	1082	6,54	31
850°C	1100°C	745	5,56	22
	1150°C	958	7,58	26

Tabla 3.3. Permitividad relativa (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{tg}\delta$) a 10KHz y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) determinado luego de aplicar un campo de polarización de 4500 V/cm.

3.5. CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que los sistemas mezclados en molino planetario por 15 minutos presentan una disminución en la temperatura de descomposición de los carbonatos y de formación de la fase deseada. También, se observa que las densidades obtenidas fueron relativamente bajas y no recomendables para el tipo de aplicación solicitada para estos materiales. En estas muestras no se registró una variación relevante en el grado de densificación de los cerámicos con las temperaturas para los distintos tratamientos térmicos.

En todos los casos fue observada la formación de una fase secundaria rica en potasio y sin bismuto. La aparición de esta fase modificó la estequiometría de la fase principal de estas muestras. Como era de esperar, se observó que la temperatura de sinterizado tuvo un efecto importante en el aumento del tamaño de grano y en el contenido de fase secundaria. Estos efectos generaron un aumento en el valor de la permitividad dieléctrica y en la constante piezoeléctrica, debido al mayor tamaño de grano y posiblemente favorecido por el incremento en el contenido de fase secundaria.

CAPÍTULO IV

Efecto de la activación mecanoquímica de los precursores sobre el comportamiento de los cerámicos piezoeléctricos

4.1. INTRODUCCIÓN

El método de reacción en estado sólido convencional generalmente requiere del empleo de altas temperaturas para completar los tratamientos de calcinación y de sinterizado. Estas altas temperaturas pueden resultar en la pérdida de componentes muy comúnmente usados en la industria electrónica (por ejemplo, plomo, litio, bismuto, sodio, potasio, entre otros). Entre los materiales estudiados en este trabajo, el bismuto, sodio y potasio presentan altas volatilidades a las temperaturas normales de sinterizado, con el consecuente deterioro en las propiedades eléctricas y en la microestructura desarrollada. Para solucionar este inconveniente, en distintos materiales ferroeléctricos se ha introducido una etapa de activación mecanoquímica que disminuye las temperaturas de trabajo y, de este modo, evita la volatilización de los componentes.

Con estos resultados previos para este tipo de materiales, en este capítulo se implementa una etapa de activación mecanoquímica en un molino planetario de alta energía como alternativa para disminuir las temperaturas de procesamiento. Los resultados de esta modificación en el proceso son evaluados a partir del análisis microestructural y estructural, y de las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas desarrolladas por los dispositivos.

4.2. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

La Figura 4.1 muestra las curvas provenientes del análisis termogravimétrico (TG) correspondiente a los reactivos de partida luego del mezclado manual (a), un mezclado en molino planetario durante 15 minutos (b) y una activación mecanoquímica en el mismo molino planetario a 1450 rpm durante 6 ciclos de 15 minutos, con 10 minutos de reposo entre ciclo y ciclo (c). En la gráfica se aprecia nuevamente que al igual que el mezclado por medio del molino planetario la activación mecanoquímica tiene una fuerte influencia sobre la temperatura de formación de la fase BNKT. En el capítulo anterior fueron analizadas las curvas (a) y (b) con pérdidas

de peso de 6,25% y 6,9% respectivamente. La muestra que recibió activación mecanoquímica (c) perdió aproximadamente 5,62%. Las variaciones en las pérdidas de peso pueden relacionarse con cambios en el contenido de agua retenida en la composición inicial.

Como se observa, el polvo que recibió activación mecanoquímica finaliza su pérdida de peso a 617°C. Este registro resulta en una reducción de 43°C respecto a la temperatura registrada para muestra que fue mezclada por sólo 15 min (660°C) y de 200°C para la muestra que recibió mezclado manual (817°C).

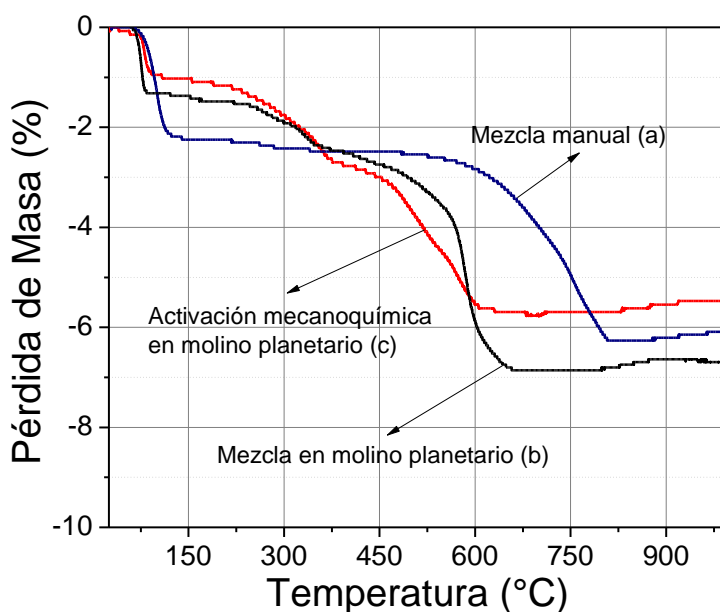


Figura 4.1. TG comparativo de la mezcla estequiométrica con mezclado y desaglomeración manual (a), con mezclado en molino planetario por 15 min (b) y con activación mecanoquímica en molino planetario de seis ciclos de 15 min (c)

A partir de los valores obtenidos se prosiguió a calcinar el polvo con activación mecanoquímica a 700°C y 850°C para que las temperaturas resultantes sean comparativas con los resultados obtenidos previamente.

Para verificar la formación de la fase BNKT se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Los diagramas de difracción obtenidos se presentan en la Figura 4.2. Estos diagramas, al igual que con los mostrados en la Figura 3.2, presentan los mismos picos atribuibles a la fase BNKT con estructura perovskita, aunque a diferencia de los anteriores, éstos no presentan picos pertenecientes a fases secundarias.

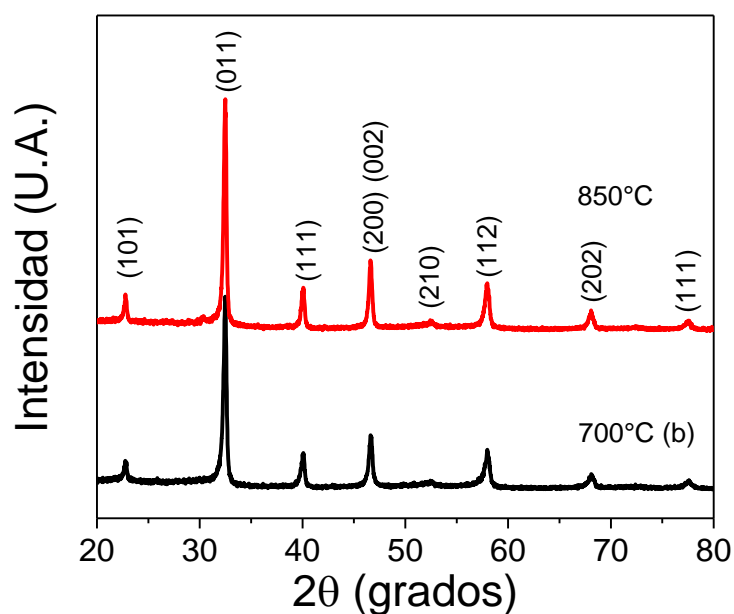


Figura 4.2. Diagramas de difracción de rayos X de los polvos calcinados a 700 y 850°C.

4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO

Para poder realizar una comparación con las muestras analizadas en el Capítulo 3, en este capítulo, también fueron elegidas las temperaturas de sinterizado 1100°C y 1150°C.

En la Figura 4.3 se presentan los diagramas de Difracción de Rayos X (DRX) de las muestras calcinadas a 700°C y 850°C y sinterizadas a 1100°C y 1150°C. Se aprecia que las muestras presentan los mismos picos que las analizadas en el Capítulo 3, nuevamente atribuibles a una fase principal tipo BNKT con estructura perovskita. Al igual que las muestras que sólo fueron mezcladas, las muestras activadas mecanoquímicamente calcinadas a 850°C y sinterizadas a 1150°C (850°C-1150°C) presentan una fase secundaria con picos que se atribuyen a una fase sin bismuto tal como $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$ (estructura monoclinica, JCPDS N° 40-0403 y 74-0275)

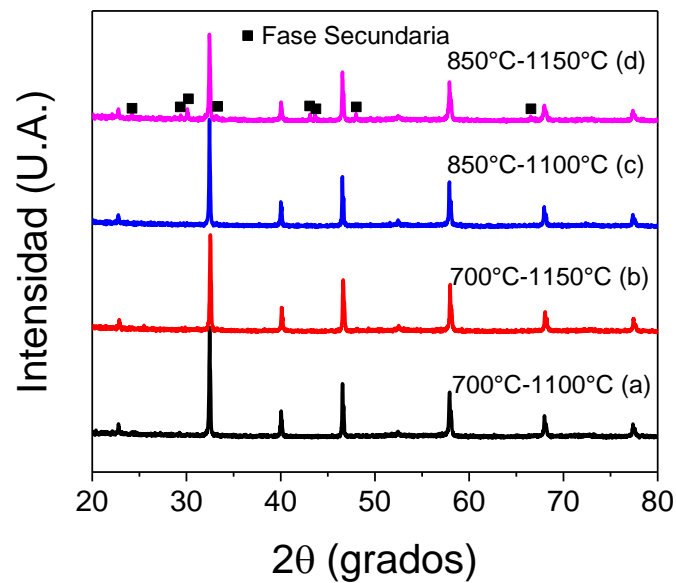


Figura 4.3. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras cerámicas de BNKT calcinadas a 700 y 850°C y luego sinterizadas a 1100 y 1150°C

Si se observa detalladamente los picos ubicados en 39,5° y 47° (Figura 4.4) se puede destacar el desdoblamiento de ambos picos al igual que sucede con las muestras que sólo presentan el mezclado. Este desdoblamiento permite afirmar que estas muestras presentan la coexistencia entre una simetría romboédrica, R, y una simetría tetragonal, T, debido a la presencia de un borde de fases morfotrópico característico de estos materiales.

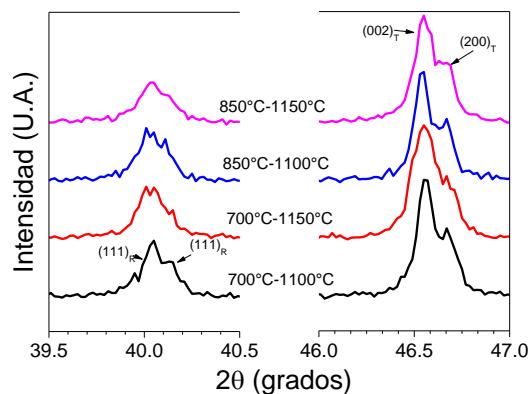


Figura 4.4. Diagramas de difracción de rayos X ampliados en las regiones comprendidas entre 39,5° y 40,5° (izquierda) y 46° y 47° (derecha)

La Tabla 4.1 muestra los valores de la densidad aparente de los distintos sistemas. A nivel general se aprecia que la densidad de estas muestras es mayor que las que recibieron sólo un mezclado, a excepción de las muestras que fueron

calcinadas a 850°C y sinterizadas a 1100°C que presentan una densidad similar a las anteriormente analizadas en el Capítulo 3. Además, los sistemas calcinados a 700°C y sinterizados a 1150°C presentan los valores más altos de densidad.

T _{calcinado} (°C)	T _{sinterizado} (°C)	Densidad aparente (g/cm ³)	Desviación estándar	Porcentaje de densificación
700	1100	5,71	0,10	95,6%
700	1150	5,76	0,15	96,4%
850	1100	5,55	0,29	93,0%
850	1150	5,63	0,20	94,3%

Tabla 4.1. Densidad aparente promedio de las muestras de BNKT. Densidad teórica 5,97 g/cm³ (Trelcat y col., 2012).

A fin de obtener información más detallada sobre la microestructura se realizaron micrografías electrónicas de barrido de las distintas muestras. En la Figura 4.5 se aprecia una vista general de la superficie de las muestras. En todas ellas se observa la presencia de una fase principal con un pequeño tamaño de grano y una cantidad de fase secundaria muy inferior a la determinada en las muestras anteriormente analizadas.

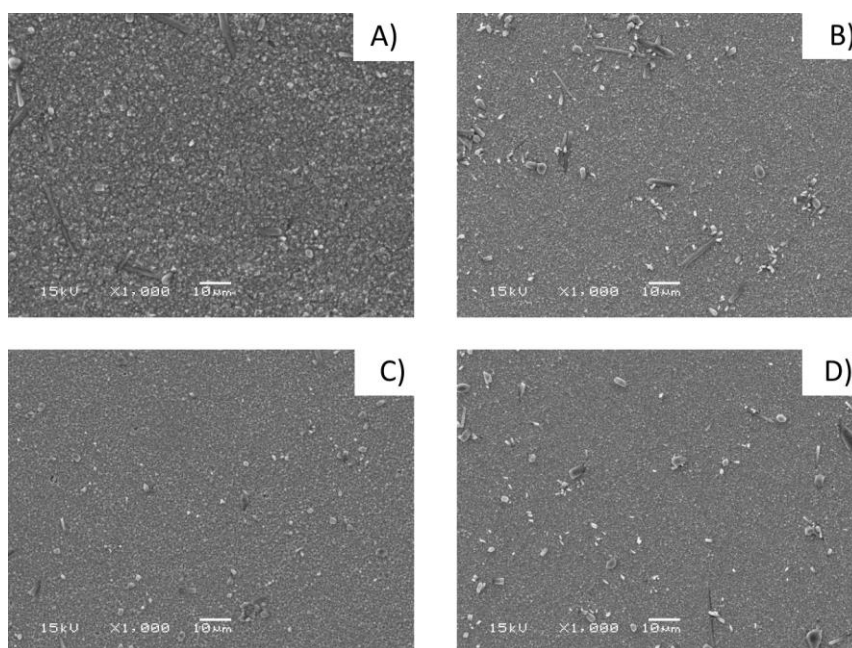


Figura 4.5. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cerámicos de BNKT con distintos tratamientos térmicos (A) 700°-1100°C, (B) 700°-1150°C, (C) 850°-1100°C y (D) 850°-1150°C.

Cuando se observan las muestras con una magnificación mayor es posible apreciar la morfología de los granos de la fase principal (Figura 4.6). Mediante esta

figura se observa que este método de molienda posee un efecto muy marcado sobre el tamaño de grano. En efecto, el tratamiento de activación mecanoquímica previo conduce a la formación de una microestructura con granos de menor tamaño que los observados en las muestras que sólo recibieron un mezclado por 15 minutos. Al igual que en las pastillas del Capítulo 3, en los diagramas de DRX sólo se observa la presencia de la fase secundaria en las muestras que fueron calcinadas a 850°C y sinterizadas a 1150°C. En las demás muestras, el contenido de fase secundaria se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica, esto indica que es menor a un 5%. Esta observación podría corresponder con un aumento notable en el contenido de la fase secundaria producto de la desproporción de la fase principal a las mayores temperaturas de trabajo. Si bien no se aprecia un efecto importante de las temperaturas de calcinación elegidas sobre el tamaño de grano final, se observa que la temperatura de sinterizado posee una fuerte influencia sobre el contenido de fase secundaria.

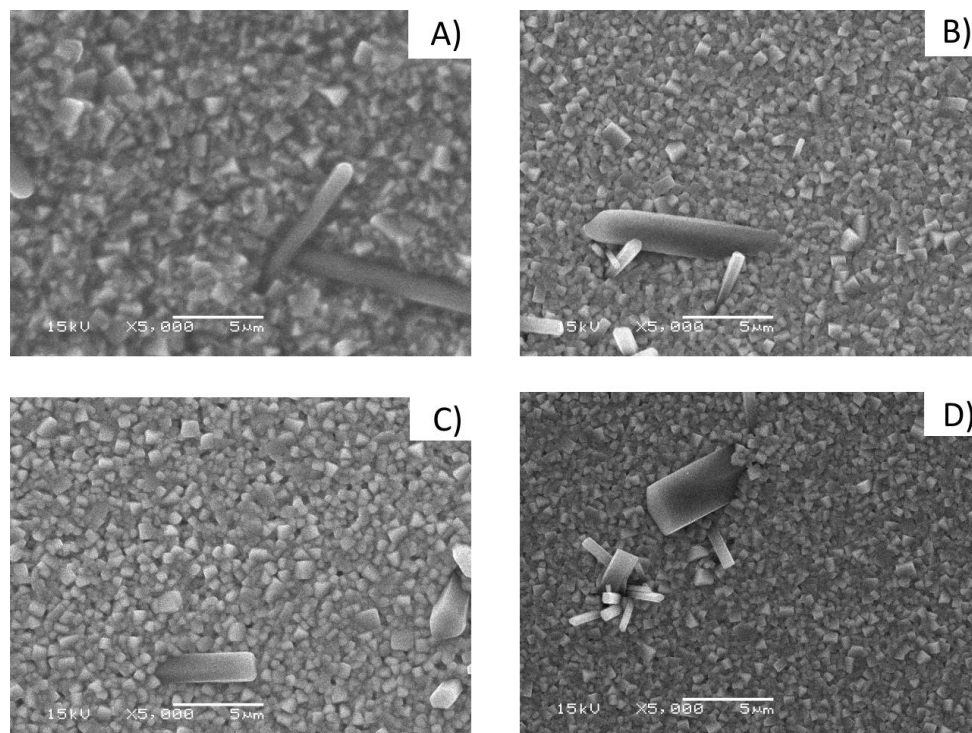


Figura 4.6. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cerámicos de BNKT con distintos tratamientos térmicos (A) 700°C-1100°C, (B) 700°C -1150°C, (C) 850°C - 1100°C y (D) 850°C -1150°C.

Con el objetivo de verificar la variación de las composiciones de las muestras sinterizadas y las disposiciones de los elementos en las mismas, se realizaron mapeos de los todos los elementos presentes en las muestras. Se determinó que las fases

secundarias no tienen bismuto (A) y son ricas en potasio (B) y titanio (E). En la Figura 4.7 se muestra, a modo de ejemplo, el mapeo correspondiente a la muestra calcinada a 850°C y sinterizadas a 1150°C. En el resto de las muestras se registraron similares distribuciones de elementos al presentado en la Figura 4.7.

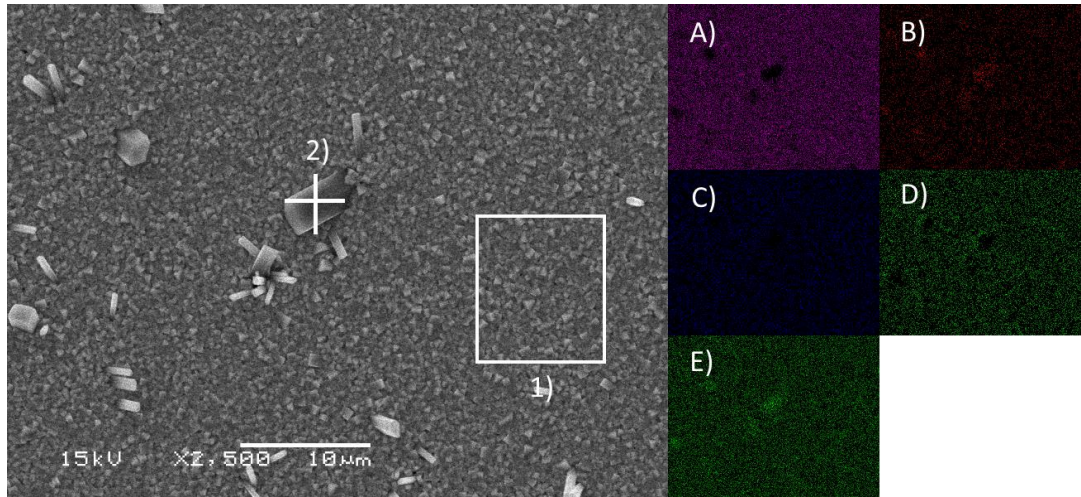


Figura 4.7. Detalle de las zonas analizadas mediante EDS y mapeos de los distintos elementos presentes en la muestra BNKT 700°C-1100°C A) Bi, B) K, C) Na, D) O y E) Ti.

En la Tabla 4.2 se lista el resultado del análisis cuantitativo de los elementos en distintas zonas de la muestra (Figura 4.7). En la zona 1, perteneciente a la fase principal, se observa que posee un exceso en el contenido de bismuto y sodio respecto a la estequiometría original. Al igual que lo observado en las muestras sin activar, la fase secundaria (Punto 2) es rica en potasio y pobre en bismuto y sodio. Cuando se comparan estos resultados con los encontrados anteriormente en este trabajo, es posible concluir que si bien la composición de la fase secundaria no difiere en gran medida con los resultados mostrados en el Capítulo 3, la fase mayoritaria presenta un contenido de potasio más próximo al de la mezcla propuesta BNT-BKT. Esto se podría atribuir al menor contenido de fase secundaria rica en potasio.

	Bi	Na	K	Ti	O
Estequiometría	0,5	0,4	0,1	1	3
Zona 1	0,70	0,51	0,07	1,14	2,59
Punto 2	0,02	0,13	0,35	1,43	3,07

Tabla 4.2. Composiciones derivadas de los espectros EDS correspondientes a las regiones mostradas en la Figura 4.7.

Del mismo modo que en el Capítulo 3, para corroborar la presencia de la fase secundaria, se realizó un análisis mediante espectroscopía Raman de las muestras a temperatura ambiente. El análisis Raman se realizó sobre las pastillas sinterizadas, en el intervalo de 100 y 900 cm^{-1} (Figuras 4.8 y 4.9). En la Figura 4.8 se observan las seis bandas de vibración correspondientes a BNKT, cuatro principales y dos secundarias, que fueron descritas anteriormente con la Figura 3.8.

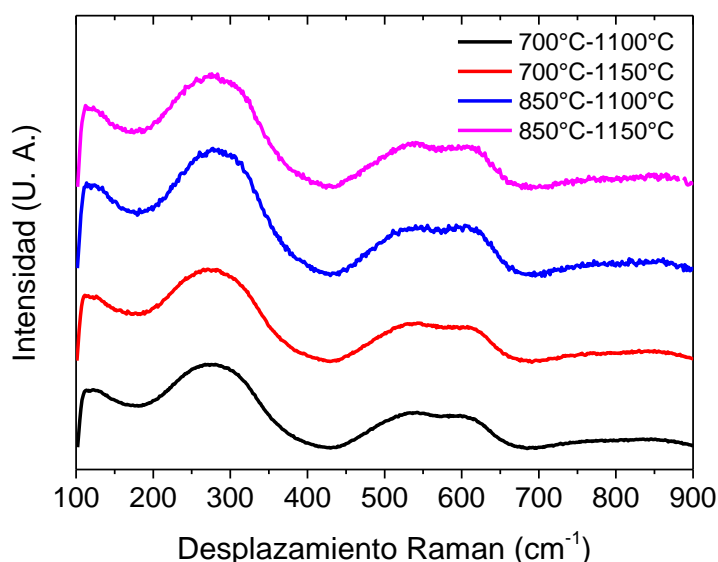


Figura 4.8. Espectros Raman correspondientes a la fase principal de las muestras de BNKT calcinadas a 700 y 850°C y sinterizadas a 1100 y 1150°C.

Al igual que en las muestras que sólo fueron mezcladas (Figura 3.9), las muestras que recibieron activación mecanoquímica (Figura 4.9) registran señales pertenecientes a los modos de vibración de la fase secundaria. Debido al bajo contenido de esta fase, varios picos de la fase minoritaria se encuentran solapados con la fase principal y algunos no llegan a ser bien distinguidos.

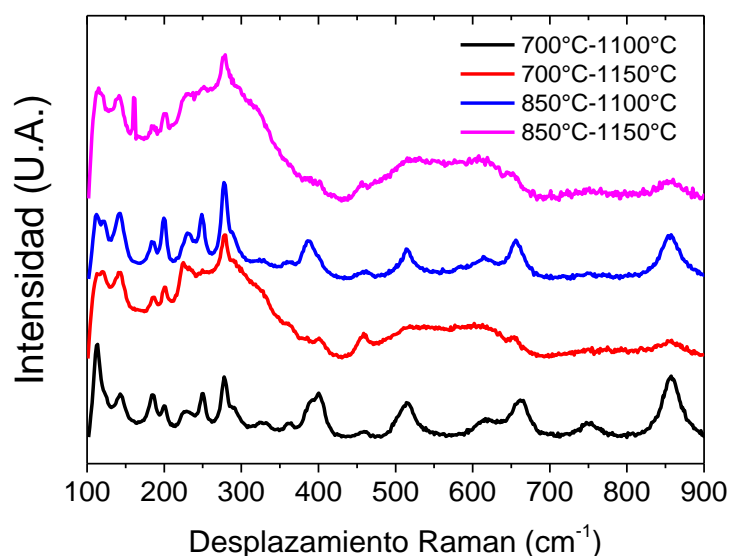


Figura 4.9. Espectros Raman correspondientes a la fase secundaria de las muestras de BNKT calcinadas a 700 y 850°C y sinterizadas a 1100 y 1150°C.

4.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS

En la Figura 4.10, se presentan las curvas de permitividad relativa (ϵ') y pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de los distintos sistemas. Se observa que las muestras que fueron sinterizadas a 1100°C presentan mayores valores de permitividad dieléctrica que las muestras sinterizadas a 1150°C, al contrario de los valores obtenidos con las muestras que sólo recibieron mezclado. De igual modo, las muestras calcinadas a 700°C registran mayores valores en esta propiedad que las que fueron calcinadas a 850°C. La muestra calcinada a 700°C y sinterizada a 1150°C presenta inferiores propiedades a bajas frecuencias aunque mantiene estos valores a frecuencias más altas.

Nuevamente se destaca que las pérdidas eléctricas son muy bajas y que no varían con las temperaturas de tratamiento térmico de las muestras.

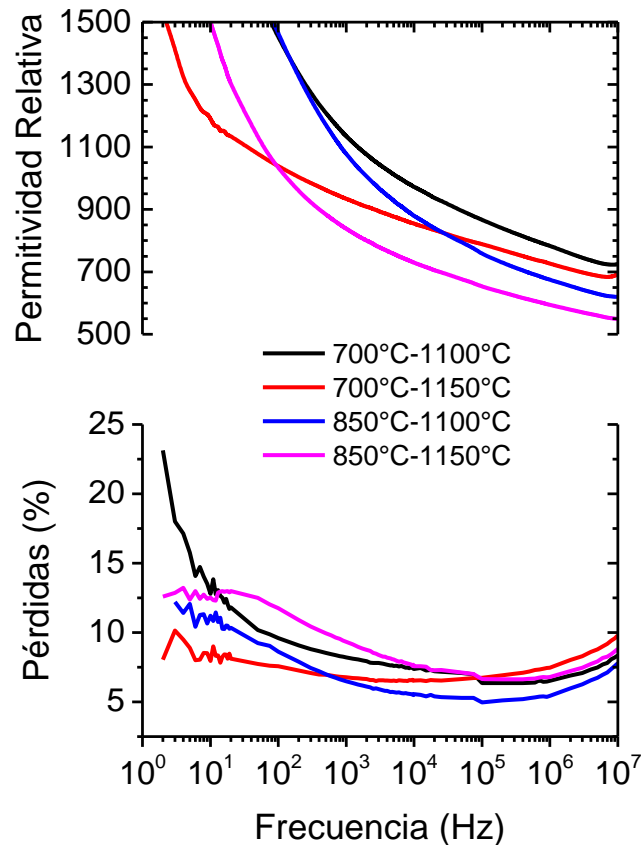


Figura 4.10. Curvas de Permitividad Relativa y Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de las muestras sinterizadas.

Cuando se analizan los ciclos de histéresis eléctrica (Figura 4.11) se aprecia que no presentan una gran diferencia entre sí. Se encuentra que los valores de polarización remanente son un 70% de la polarización de saturación (Tabla 4.3). Al comparar este valor con los reportados en bibliografía para el BNT (80%) o el BKT (45%) es posible determinar que la polarización remanente de los materiales obtenidos en este estudio posee un valor intermedio entre el correspondiente a BNT y BKT (Otoničar y col, 2010). Cabe destacar que debido a limitaciones del equipo de medición utilizado, no se alcanzaron los valores máximos de campo para lograr la polarización de saturación máxima de estos materiales.

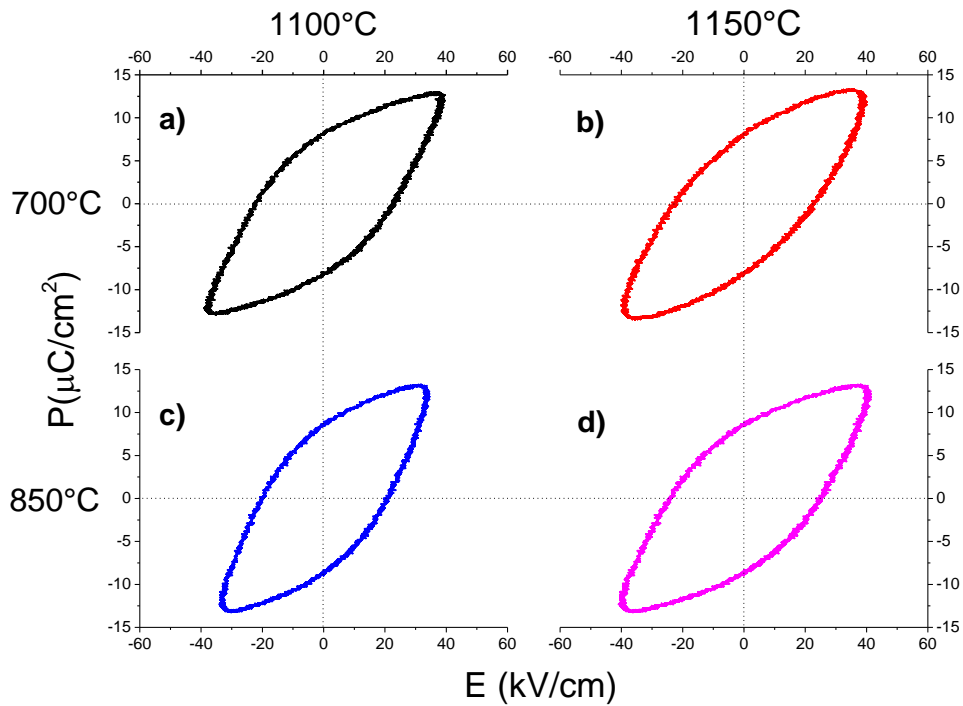


Figura 4.11. Ciclos de Histéresis de las muestras sinterizadas.

$T_{\text{calcinación}}$ (°C)	$T_{\text{sinterización}}$ (°C)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
700	1100	12,64	8,00	22,22
	1150	13,11	7,67	23,11
850	1100	13,12	8,96	20,39
	1150	13,12	8,48	24,47

Tabla 4.3. Polarización de Saturación (P_s), Polarización Remanente (P_r) y Campo coercitivo (E_c) de las muestras sinterizadas.

En la Tabla 4.4 se resumen los valores del coeficiente piezoeléctrico de las muestras. Si bien se observa una importante mejora en los valores respecto a la obtenida con la mezcla en molino planetario, estos valores resultan inferiores a los encontrados en la literatura debido a la dificultad para polarizar las muestras y a la falta de optimización de los procesos de elaboración de las mismas.

$T_{\text{calcinación}}$ (°C)	$T_{\text{sinterización}}$ (°C)	ϵ'	$\text{Tan}(\delta)$ (%)	d_{33} (pC/N)
700°C	1100	972	7,38	51
	1150	879	6,54	50
850°C	1100	745	5,56	44
	1150	729	7,57	76

Tabla 4.4. Permitividad relativa (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{tg}\delta$) tomadas a 10kHz y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) determinado luego de aplicar un campo de polarización de 4000 V/cm.

4.5. CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que los sistemas que recibieron activación mecanoquímica en molino planetario por seis ciclos de 15 minutos presentan una pequeña disminución en la temperatura de descomposición de los carbonatos y de formación de la fase deseada en comparación con las muestras que recibieron el mezclado en el molino planetario. También, se aprecia una importante reducción de tamaño de grano en las muestras sinterizadas en comparación con las muestras analizadas en el Capítulo 3. Además, se observa que las densidades obtenidas fueron superiores a las alcanzadas para las muestras que sólo fueron mezcladas en el molino planetario, lográndose valores que son recomendables para el tipo de aplicación solicitada para estos materiales. En estas muestras se registró una variación relevante en el grado de densificación de los cerámicos con las temperaturas para los distintos tratamientos térmicos siendo las calcinadas a 700°C las que presentaron los más altos valores.

En todos los casos fue observada una disminución en la formación de una fase secundaria rica en potasio y sin bismuto en comparación a las muestras analizadas en el capítulo anterior. La aparición de esta fase, nuevamente aunque en menor medida, modificó la estequiometría de la fase principal de estos cerámicos. A diferencia de lo esperado, se observó que la temperatura de sinterizado no presentó un efecto importante sobre el tamaño de grano.

Todos estos efectos generaron un aumento en el valor de la permitividad dieléctrica y en la constante piezoeléctrica en las muestras con mayor temperatura de calcinación y sinterización.

CAPÍTULO V

Influencia de la adición de elementos alcalinos en exceso sobre el comportamiento de los cerámicos piezoeléctricos

5.1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de cerámicos con composición $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) requiere temperaturas de sinterizado más bajas que las correspondientes a otros titanatos debido a la menor temperatura de volatilización y puntos de fusión del $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT). Un estudio del proceso sinterización del BNKT con contenidos del 18 al 22 % en moles de BKT muestra valores óptimos de d_{33} y polarización remanente para las muestras sinterizadas a 1150 °C (Yu y col., 2007). Sin embargo, la mayor densidad relativa de las muestras no siempre se relaciona con las más altas propiedades piezoeléctricas. Otro inconveniente que presentan estos sistemas es la evaporación del bismuto, que se produce a partir de 1130°C y genera la consecuente formación de fases secundarias (Castro y col., 2014).

De acuerdo con los resultados obtenidos en los capítulos 3 y 4, que muestran un desbalance en las proporciones de Bi en comparación con los elementos alcalinos y lo reportado en bibliografía referido a la posible pérdida por volatilización (Naderer y col. 2012; König y col. 2011), en este capítulo se analiza el efecto de la incorporación de un exceso de elementos alcalinos (2% mol de potasio y sodio sobre la estequiometría original), a fin de modificar el contenido de fases secundarias en el material. Para lograr una caracterización más amplia de las muestras, algunos de los análisis y caracterizaciones (por ejemplo, Raman confocal, curvas de permitividad en función de la temperatura), se realizaron en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) de Madrid.

5.2. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

Al igual que en el capítulo 4, se realizó un análisis termogravimétrico de las muestras que presentaron una activación mecanoquímica de seis ciclos de 15 min y 2% de exceso de los carbonatos de alcalinos. Este análisis, arrojó resultados similares a los presentados en el capítulo 4, para el polvo de composición estequiométrica que recibió este tratamiento de activación mecanoquímica.

A diferencia de los estudios anteriores, en este apartado, se analiza un espectro más amplio de temperaturas de calcinación (550 a 800°C por 2h a 5°C/min), con el objeto de poder reducir la pérdida por volatilización del sodio y potasio. La Figura 5.1 representa los diagramas de difracción de rayos X de los sistemas activados mecanoquímicamente, con exceso de alcalinos, calcinados a diferentes temperaturas. Se puede observar en las muestras calcinadas por encima de 650°C la presencia de una fase de BNKT, sin fases secundarias. No obstante, los sistemas calcinados a temperaturas menores registran una fase principal de BNKT, junto a fases secundarias del tipo $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (JCPDS N°01-078-1158) y Bi_2O_3 (JCPDS N°041-1449), debido a que a esas temperaturas y tiempos de calcinación no se ha completado la reacción de formación del BNKT.

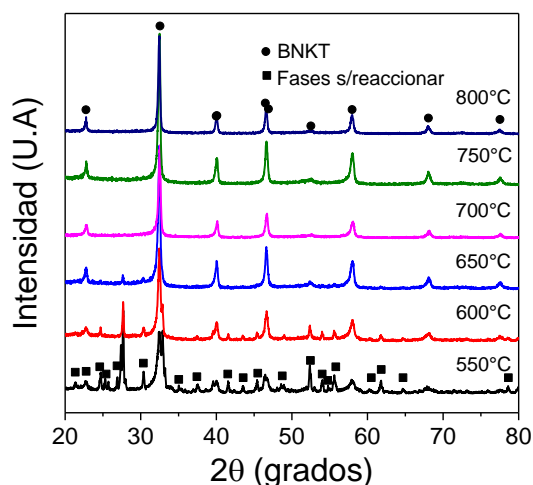


Figura 5.1. Diagramas de DRX de las mezclas activadas mecanoquímicamente y calcinadas entre 550°C y 800°C.

En base a los resultados observados en el capítulo anterior, donde la implementación de menores temperaturas de calcinación condujo a muestras sinterizadas con mejores propiedades finales, y teniendo en cuenta que la técnica de DRX no permite distinguir la presencia pequeñas concentraciones de fases secundarias (<1%mol), en este capítulo se escogió una temperatura de calcinación de 700°C para la preparación de las muestras.

5.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO

Una vez obtenido el polvo, se conformaron pastillas por prensado uniaxial las que luego se sinterizaron a temperaturas que variaron entre 1075°C y 1150°C. En la Figura 5.2, se muestran los diagramas de DRX que se obtuvieron a partir de las muestras sinterizadas. En todas los diagramas se pueden observar los picos asignados a la fase BNKT con estructura perovskita. Al analizar con mayor detalle los diagramas se aprecia que la muestra sinterizada a 1150°C presenta los picos atribuibles a una fase sin Bi tal como $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$ (estructura monoclinica, JCPDS N° 40-0403 y 74-0275). Estos resultados muestran coincidencia con los mostrados en los capítulos anteriores.

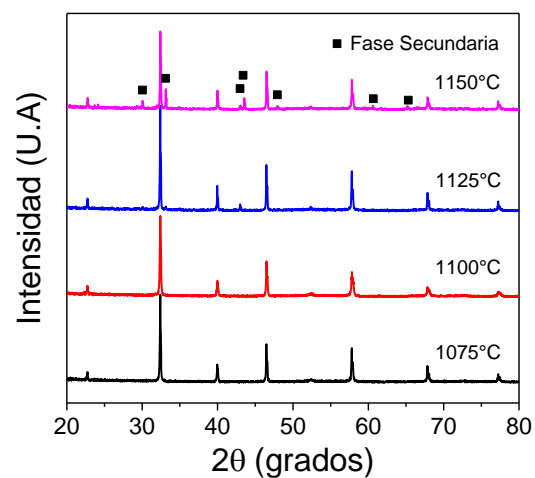


Figura 5.2. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras cerámicas de BNKT sinterizadas entre 1075 y 1150°C.

En la Figura 5.3 se representa una ampliación de los picos ubicados a 39,5° y 46,5° de los sistemas sinterizados a diferentes temperaturas. En ellos, se observa un desdoblamiento en ambos picos, debido a la coexistencia entre una simetría romboédrica, R, y una simetría tetragonal, T, propia de la existencia de un borde de fases morfotrópico. Este desdoblamiento resulta más marcado en los sistemas sinterizados a 1125°C.

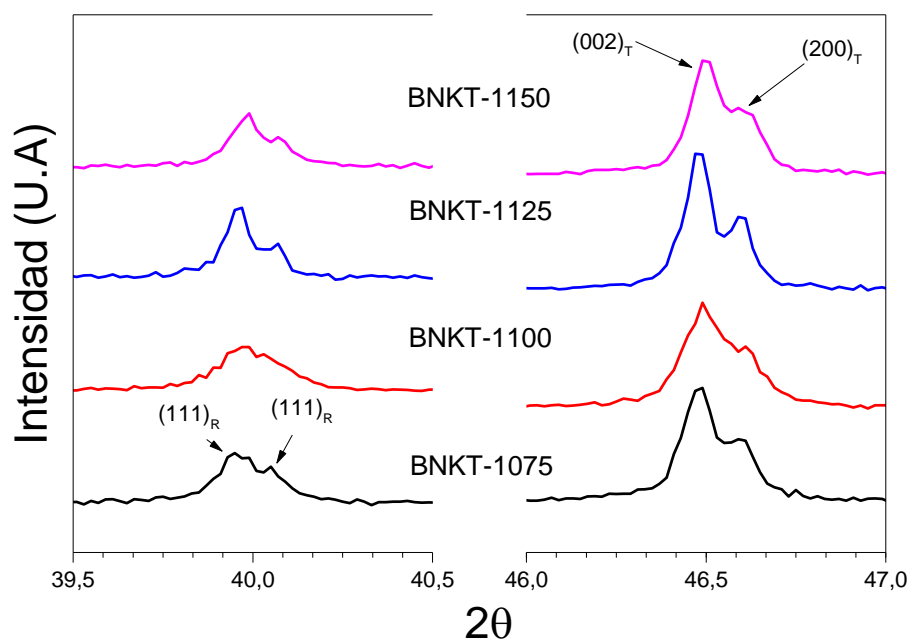


Figura 5.3. Diagramas de difracción de rayos X ampliados en las regiones comprendidas entre 39,5° y 40,5°(izquierda) y 46° y 47° (derecha).

La Tabla 5.1 presenta los valores de densidad aparente de las muestras sinterizadas a distintas temperaturas. Se observa que los sistemas sinterizados a 1100°C presentan el valor de densidad más alto. Este resultado muestra concordancia con lo reportado en capítulos anteriores.

$T_{\text{sinterizado}}$ (°C)	Densidad promedio (g/cm ³)	Desviación estándar	Porcentaje de densificación
1075	5,64	0,15	94,4%
1100	5,79	0,13	97,1%
1125	5,65	0,10	94,7%
1150	5,59	0,10	93,7%

Tabla 5.1. Densidad aparente promedio de las muestras sinterizadas. Densidad teórica 5,97 g/cm³ (Trelcat y col, 2012)

Con el objetivo de obtener información de las microestructuras desarrolladas, se realizaron micrografías electrónicas de barrido con emisión de campo (FE-SEM) de cada uno de estos sistemas. En la Figura 5.4 se aprecia una vista general de la superficie a bajos aumentos. En todas ellas se observa una fase mayoritaria y un creciente aumento de la fase secundaria con el aumento de la temperatura de

sinterizado con variadas morfologías. La muestra sinterizada a menor temperatura registra mayor cantidad de poros y menor contenido de fases secundarias, mientras que los sistemas sinterizados a mayor temperatura presentan un menor contenido de poros y un mayor contenido de segundas fases.

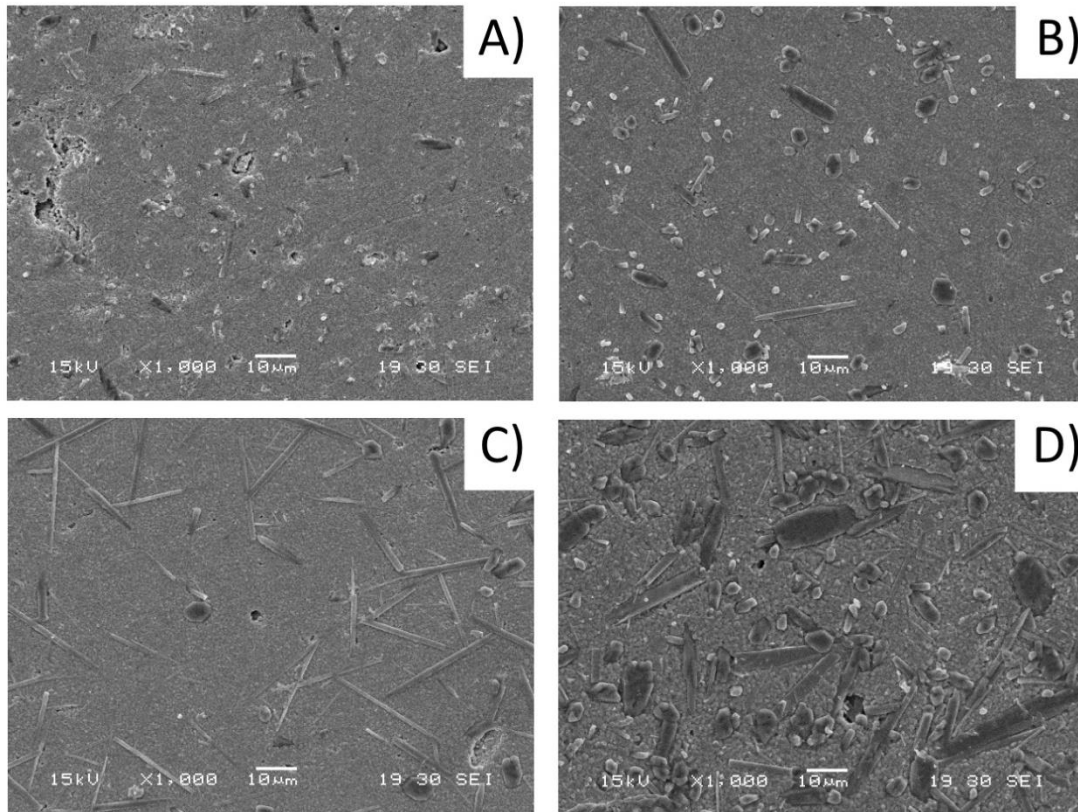


Figura 5.4. Imágenes de FE-SEM x1000 BNKT sinterizadas a (A) 1075°C, (B) 1100°C, (C) 1125°C y (D) 1150°C.

En la Figura 5.5 se observan las micrografías de muestras, con una mayor magnificación para apreciar mejor la morfología de los granos de la fase mayoritaria. En esta figura se puede establecer que la temperatura de sinterizado tiene un gran efecto en el tamaño final de los granos produciéndose un importante incremento a partir de 1125°C.

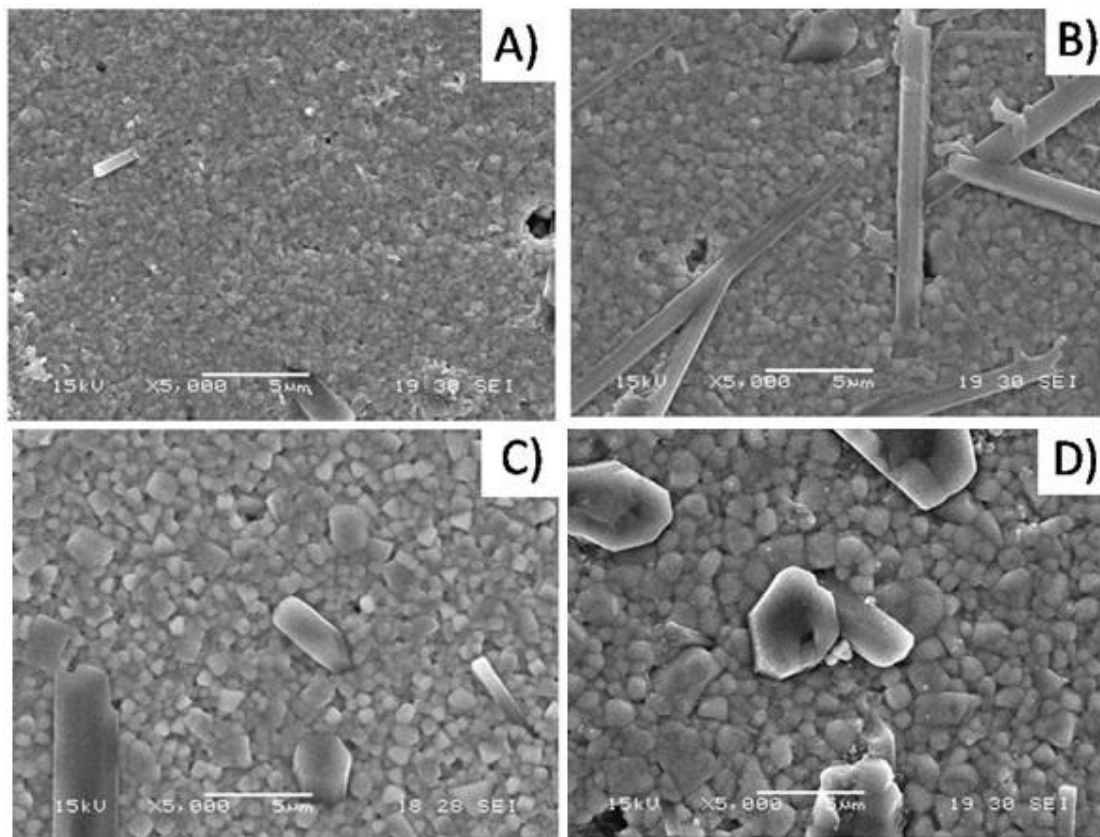


Figura 5.5. Imágenes de FE-SEM x5000 BNKT sinterizado a (A) 1075°C, (B) 1100°C, (C) 1125°C y (D) 1150°C.

Dentro de los análisis que se hicieron en el ICV, se tuvo acceso a la técnica de Microscopía Raman Confocal en la que además de obtener información de los espectros Raman, se realizó un mapeo en la superficie de las muestras para asignar las fases presentes en cada zona (Figura 5.6a-d). Así como en los espectros Raman de las muestras de composición estequiométrica en la Figura 5.6e se observan las seis bandas de vibración correspondientes a BNKT, cuatro principales y dos secundarias, que fueron descritas anteriormente.

Al igual que en lo presentado en los espectros de Raman en los Capítulos 3 y 4 (Figura 3.9 y 4.9, respectivamente), en las muestras que tienen exceso de alcalinos (Figura 5.6f) se observan señales pertenecientes a los modos de vibración de la fase secundaria. No obstante, la mejor resolución del equipo, permite distinguir en el mapeo la fase secundaria.

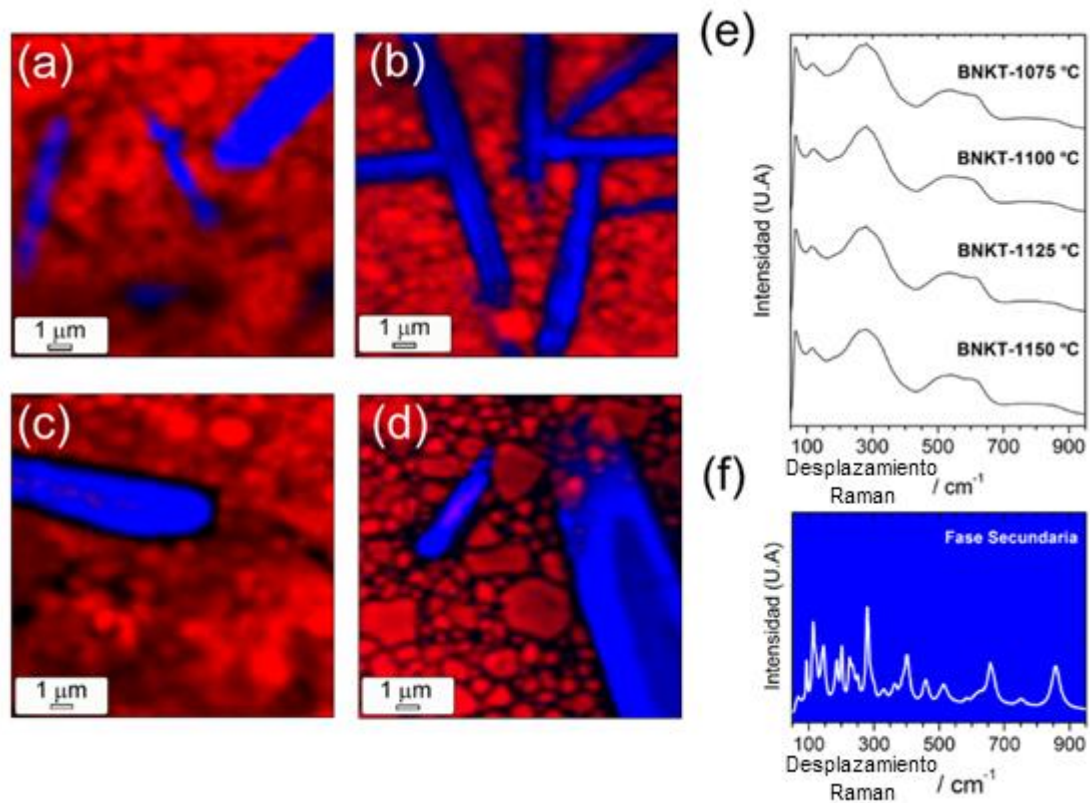


Figura 5.6. Mapeos de espectroscopía Raman de las muestras sinterizadas a 1075°C (a), 1100°C (b), 1125°C (c) y 1150°C (d), Espectros Raman de la fase principal de las muestras (e) y espectro de ejemplo de fase secundaria de la muestra sinterizada a 1150°C (f).

5.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS

En la Figura 5.7, se presentan las curvas de permitividad relativa (ϵ') y pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de los distintos sistemas. Se observa que las muestras que fueron sinterizadas a 1150°C presentan mayores valores de permitividad dieléctrica y que la permitividad asciende con la temperatura de sinterizado.

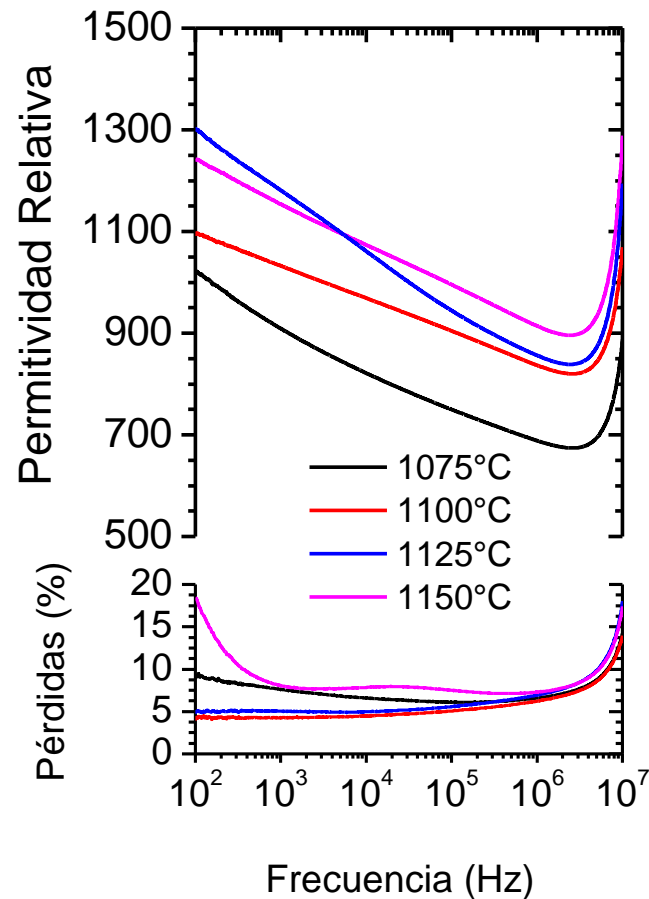


Figura 5.7. Permittividade relativa e perdas dielétricas percentuais vs. Frequência correspondentes a las muestras sinterizadas a distintas temperaturas.

En la Figura 5.8 se aprecian las curvas de permitividad relativa (ϵ') a 10kHz en función de la temperatura para las distintas muestras sinterizadas. Se observa que todas las muestras presentan una transición de ferroeléctrica a paraeléctrica difusa con un pico ancho en el cual se puede identificar una temperatura donde se alcanza un máximo de permitividad. Al igual que con los datos correspondientes a las curvas en función a la frecuencia, el aumento de la temperatura de sinterizado produjo un aumento en la propiedad.

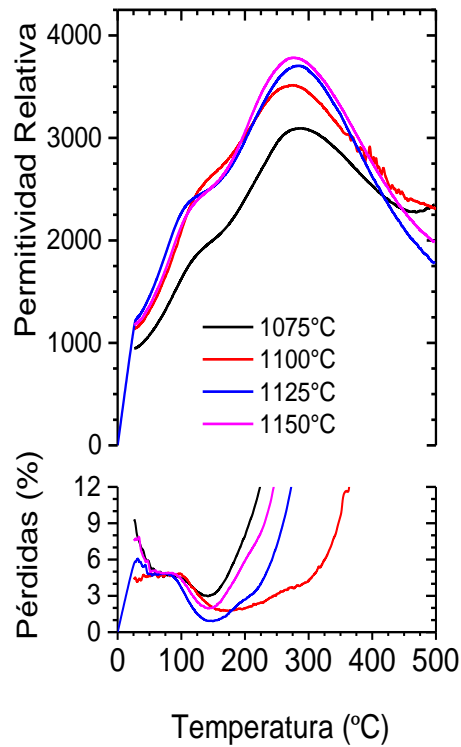


Figura 5.8. Permittividade relativa e perdas porcentuais a 10kHz vs. temperatura correspondientes a las muestras sinterizadas a las distintas temperaturas

A fim de poder observar o comportamento relaxor, em la Figura 5.9 se apresentam las curvas de la permittividade relativa em função de la temperatura y a distintas frecuencias de trabajo, correspondiente a la muestra sinterizada a 1100°C. En éstas se aprecia un corrimiento de la temperatura del máximo em função de la frecuencia y una temperatura de Curie difusa, que indica el carácter relaxor de este material.

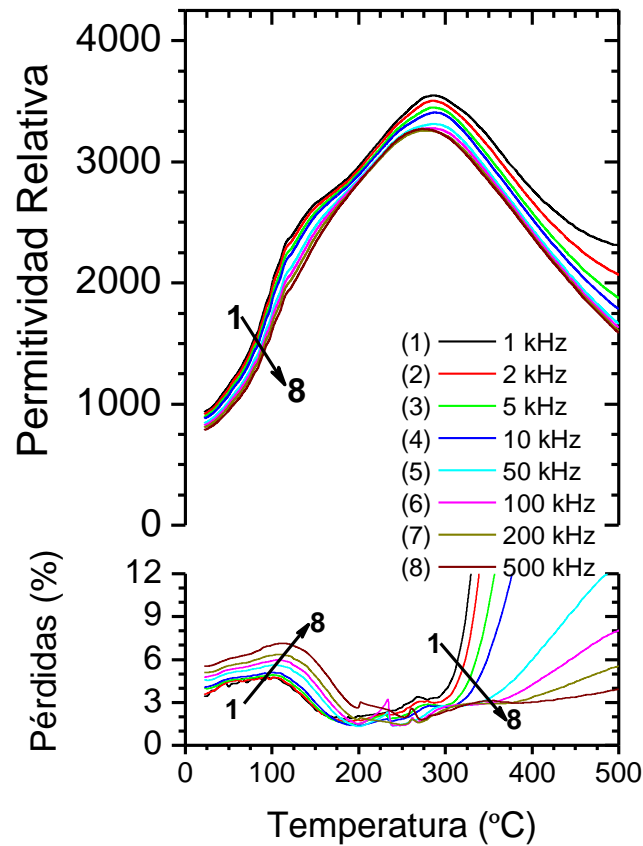


Figura 5.9. Curvas de permitividad y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura que muestran el efecto relaxor de las muestras sinterizadas a 1100°C.

Al analizar los ciclos de histéresis ferroeléctrica a temperatura ambiente (Figura 5.10), se aprecia que las muestras sinterizadas a más altas temperaturas presentan una mayor polarización de saturación y polarización remanente. Si bien los sistemas sinterizados a 1075°C y 1100°C no recibieron el mismo campo efectivo que las otras dos muestras (Figura 5.8), a partir de los resultados obtenidos, es posible predecir que mayores campos no alterarían el orden de los valores de polarización remanente y de saturación.

De la Tabla 5.2 se encuentra que los valores de polarización remanente son un 77% de la polarización de saturación para las muestras sinterizadas a 1150°C y un 70% para las sinterizadas a 1125°C. Si se comparan estos valores con los reportados en bibliografía para el BNT (80%) o el BKT (45%) (Otoničar y col, 2010) y para los reportados en el capítulo anterior (70%), es posible determinar que la polarización remanente de los materiales obtenidos en este estudio resulta en un valor intermedio entre el correspondiente a BNT y BKT en las muestras sinterizadas a menor temperatura y más cercano a BNT para la sinterizada a 1150°C. Cabe destacar que

sólo en las muestras sinterizadas a más temperatura se pudieron aplicar campos que permitieran valores de polarización cercanos a la polarización de saturación máxima. En lo relacionado a los campos coercitivos de las muestras sinterizadas a mayor temperatura no se visualiza un efecto relevante con el aumento de dicha temperatura de procesamiento

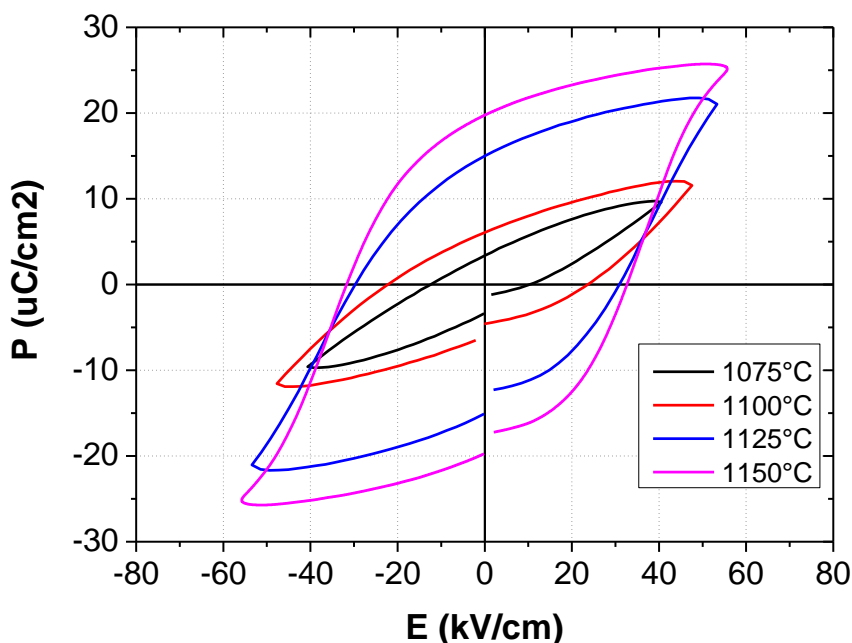


Figura 5.10. Curvas de histéresis E vs P de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.

$T_{\text{calcinación}}$ (°C)	$T_{\text{sinterización}}$ (°C)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
700	1075	9,62	3,38	11,37
	1100	12,31	6,08	22,88
	1125	21,82	15,00	29,89
	1150	25,66	19,79	31,63

Tabla 5.2. Valores de Polarización de saturación, Polarización remanente y Campo coercitivo de las muestras sinterizadas a 1075°C, 1100°C, 1125°C y 1150°C.

Finalmente, la Figura 5.11 muestra los ciclos de histéresis de cada sistema en función de la temperatura. En los mismos se aprecia que las muestras sinterizadas a menor temperatura mantienen su comportamiento ferroeléctrico a mayores temperaturas aunque el ciclo de histéresis resulte más delgado. Por otro lado, las

muestras tratadas a mayores temperaturas pierden el comportamiento ferroeléctrico a menores temperaturas de trabajo.

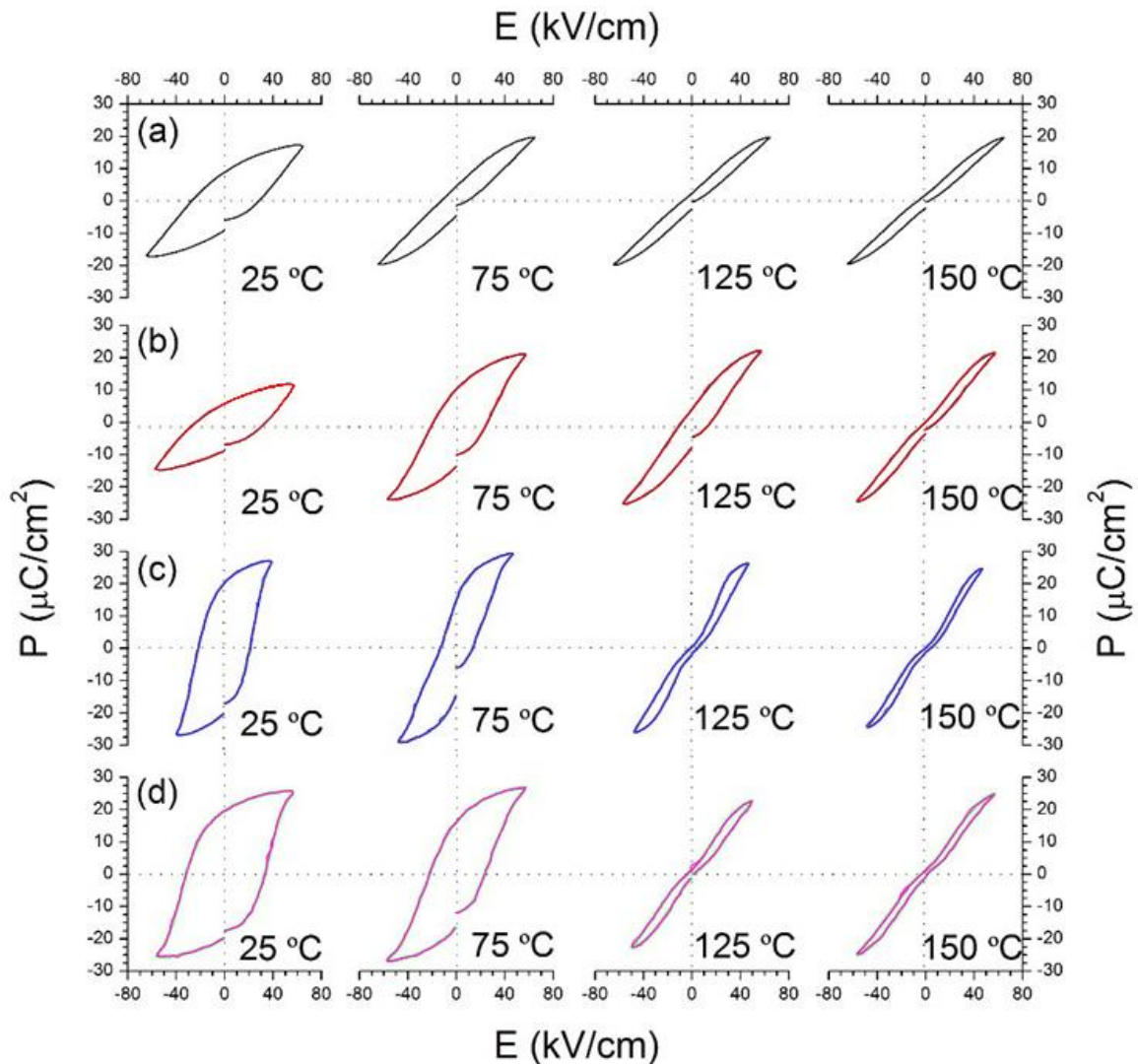


Figura 5.11. Curvas de histéresis a distintas temperatura de las muestras de BNKT sinterizadas a: a)1075°C, b)1100°C, c)1125°C y d)1150°C.

En la Tabla 5.3 se resumen los valores del coeficiente piezoeléctrico de estas muestras. Aunque los valores de los sistemas sinterizados a menor temperatura son inferiores a los que se reportan en la literatura, debido a la dificultad para polarizar las muestras, se puede apreciar que las muestras sinterizadas a 1150°C lograron un valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} comparable con valores de referencia, 120 pC/N (Otoničar y col. 2010). Esto podría deberse a la presencia de la mayor cantidad de fase secundaria y/o al tamaño de grano mayor que presentan estas muestras.

$T_{\text{calcinación}}$ (°C)	$T_{\text{sinterización}}$ (°C)	ϵ'	$\text{Tan}(\delta)$ (%)	d_{33} (pC/N)
700°C	1075	820	6,69	30
	1100	968	6,54	50
	1125	1060	5,09	90
	1150	1074	7,89	100

Tabla 5.3. Permitividad relativa (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{tg}\delta$) tomadas a 10kHz y temperatura ambiente y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) determinado luego de aplicar un campo de polarización de 4000V/cm.

5.4. CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que los sistemas que tuvieron un exceso de alcalinos y activación mecanoquímica en molino planetario por seis ciclos de 15 minutos no registran cambios en la temperatura de descomposición de los carbonatos y de formación de la fase deseada en comparación con las muestras que sólo recibieron la activación mecanoquímica en el molino planetario. También, se aprecia un importante efecto de la temperatura de sinterizado sobre el tamaño de grano y la cantidad de fases secundarias. Además, se observa que las densidades obtenidas fueron máximas en las muestras sinterizadas a 1100°C en concordancia con lo obtenido en el Capítulo 4.

En todos los casos fue observado un aumento en la formación de una fase secundaria rica en potasio y sin bismuto en comparación a las muestras analizadas en el capítulo anterior.

Nuevamente el marcado aumento en el tamaño de grano y el aumento de la cantidad de la fase secundaria generaron un aumento en el valor de la permitividad dieléctrica en todo el rango de frecuencias y temperaturas, en la constante piezoeléctrica y en los valores de polarización obtenidos a partir de las curvas de histéresis ferroeléctrica en las muestras con mayor temperatura de sinterización.

CAPÍTULO VI

SUMARIO DE RESULTADOS Y TRABAJO FUTURO

6.1. Conclusiones generales

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

La activación mecanoquímica permitió reducir la temperatura de calcinación necesaria para la reacción de formación de la fase BNKT. Esta disminución en la temperatura de calcinación facilitó, a posteriori, la obtención de cerámicos densos a menores temperaturas de sinterizado.

Las propiedades finales de los materiales resultaron altamente dependientes del tamaño de grano y, en menor medida, del grado de densificación de las muestras. En efecto, las muestras que sólo recibieron un mezclado intenso en molino planetario y las que contuvieron un exceso en el contenido de alcalinos, registraron un incremento, tanto en el tamaño de grano de los materiales sinterizados a mayor temperatura como en las propiedades finales. Por otro lado, si bien en las muestras que fueron activadas mecanoquímicamente, previo al tratamiento de calcinación, no se registró una variación relevante en el tamaño de grano de los cerámicos sinterizados, el mayor grado de densificación alcanzado condujo a una mejora en las propiedades finales de estos materiales.

Pese a que en la bibliografía, existen pocos trabajos referentes a la existencia de una fase secundaria en las muestras sinterizadas, la formación de esta fase de composición $K_{1-x}Na_xTi_6O_{13}$ generó una modificación importante en la estequiometría de la fase principal y podría contribuir a una mejora en las propiedades finales de estos cerámicos.

La incorporación de los elementos alcalinos en exceso respecto a la composición estequiométrica produjo un aumento relevante en el contenido de la fase secundaria. Sin embargo, las propiedades finales encontradas en estos materiales mostraron valores similares a los reportados en la literatura.

En base a los resultados alcanzados en este trabajo, en relación a la mejora en las condiciones de síntesis y procesamiento de los materiales obtenidos a través de la activación mecanoquímica de los polvos de composición estequiométrica, es posible afirmar que resulta viable la obtención de materiales con potenciales aplicaciones piezoeléctricas en reemplazo de los dispositivos pertenecientes al sistema PZT.

6.2. Dificultades encontradas

Al comienzo del trabajo, la alta absorción de agua de los carbonatos de sodio y de potasio dificultó la obtención de los polvos con la composición deseada. Para minimizar este efecto, se debió estudiar el tratamiento de secado previo a la formulación de la mezcla de reactivos.

No se pudo determinar la variación de la permitividad de todas las muestras con la temperatura porque las altas temperaturas de trabajo (mayores a 350°C) dañaban la celda de medición disponible en la División Cerámicos de INTEMA. Por este motivo, estas mediciones sólo fueron realizadas en un grupo de muestras en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid

Los problemas de delaminación y porosidad de las pastillas produjeron la rotura de muestras al intentar polarizarlas a altos campos. Por este motivo, se debieron preparar varias muestras de cada grupo para poder obtener curvas representativas de las distintas de condiciones de síntesis y procesamiento

6.3. Trabajo a futuro

A continuación se detallan los temas que se podrían desarrollar a futuro para obtener un concepto más acabado del tema:

- 1) Optimizar el crecimiento de los granos y la composición de la fase principal mediante la realización de un intensivo estudio de las condiciones de sinterizado que permitan controlar la formación de la fase secundaria.
- 2) Ampliar los estudios de permitividad dieléctrica a distintas temperaturas para todos los materiales estudiados.

- 3) Construir una celda calefaccionada que permita hacer los estudios de permitividad dieléctrica y las curvas de histéresis a altas temperaturas.
- 4) Profundizar el análisis mediante espectroscopía Raman a través de la realización de mapeos en las distintas zonas presentes en estos materiales.
- 5) Optimizar el proceso de elaboración de las muestras con vistas a mejorar la propiedad piezoeléctrica.

REFERENCIAS

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

Castro, M. S.; Camargo, J.; Taub, J.; Fernandez, J.F., Rubio-Marcos, F., Ramajo, L. A., "Cerámicos piezoeléctricos libres de plomo basados en los sistemas $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ y $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ", *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat.*, (en prensa) (2014).

DIRECTIVA 2002/95/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 27 de enero de 2003 sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos

DIRECTIVA 2002/96/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 27 de enero de 2003 sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE)

González, A.M., "Piezoelectricidad". Capítulo 19, "Introducción a la Electrocerámica", ed. por José Francisco Fernández y José de Frutos Vaquerizo, Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones, Madrid (España), 2003.

Hollenstein, E.; Damjanovic, D.M.; Setter, N.; "Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 182905.

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

Keatch, C. J.; Dollimore, D., "An introduction to thermogravimetry", Ed. Heyden, 2ª ed., Londres, 1975.

König, J.; Spreitzer, M.; Suvorov, D.; "Influence of the synthesis conditions on the dielectric properties in the $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-KTaO}_3$ system", *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** (2011) 1987.

Kreisel, J.; Glazer, A.M.; Jones, G.; Thomas, P.A.; Abello, L.; Lucazeau, G., "An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution", *J. Phys.: Condens. Matter*, **12** (2000) 3267.

- Li, W.; Xu, Z.; Chu, R.; Fu, P.; Zhang, Y.; "Synthesis and characterization of $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics by different methods"; *Mater. Res. Bull.*, **46** (2011) 871.
- Lin, D.; Kwok, K.W.; Chan, H.L.W.; "Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Solid State Ionics*, **178** (2008) 1930.
- Mackenzie, R. C., "Differential thermal analysis", vol. 2, Ed. Academic Press- London, Nueva York,(1972).
- Maqbool, A.; Hussain, A.; Ur Rahman, J.; Kwon Song, T.; Kim, W.; Lee, J.; Kim, M.; "Enhanced electric field-induced strain and ferroelectric behavior of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--SrZrO}_3$ lead-free ceramics", *Ceram. Int.* (en prensa) (2014)
- Mathot, V. B. F. , "Calorimetry and thermal Analysis of polymers", Ed. Hanser Publishers, New York,(1994).
- Meng, X.; Wang, D.; Liu, J.; Lin, B.; Fu, Z., "Effects of titania different phases on the microstructure and properties of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanowires", *Solid State Commun.*, **137** (2006) 146.
- Naderer, M.; Schütz, D.; Kainz, T.; Reichmann, K.; Mittermayr, F.; "The formation of secondary phases in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.375}\text{K}_{0.125}\text{TiO}_3$ ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (2012) 2399.
- Ngoc Trana, V. D.; Dinha, T. H.; Hana, H.-S.; Job, W.; Lee, J.-S.; "Lead-free $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3$ relaxor ferroelectrics with temperature insensitive electrostrictive coefficient", *Ceram. Int.*, **39** (2013) S119.
- Otoničar, M.; Škapin, S.D.; Spreitzer, M.; Suvorov, D.; "Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30** (2010) 971.
- Park, S.E.; S-J. Chung, S.J.; "Ferroic phase transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1290.
- Ricote, J., "*Relaciones microestructura-propiedades ferropiezoelectricas en cerámicas de titanato de plomo modificado*", Tesis Doctoral (1994), Universidad Complutense de Madrid, España.

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.

Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagoya, T.; Nakamura, M.; "Lead-free piezoceramics", *Nature* 432 (2004) 84.

Shiratori, Y.; Magrez, V; Pithan, C.; "Phase transformation of NaNb₂O₆ induced by size effect", *Chem. Phys. Lett.*, 391 (2004) 288.

Trelcat, J.F.; Courtois, C.; Rguiti, M.; Leriche, A.; Duvigneaud, P.H.; Segato, T., "Morphotropic phase boundary in the BNT–BT–BKT system", *Ceram. Int.*, **38** (2012) 2823.

Ullah, A., Ahn, C.W., Hussain, A., Kim, I.W., "The effects of sintering temperatures on dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain of lead-free Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃ piezoelectric ceramics synthesized by the sol–gel technique", *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) 1367.

Wang, B.; Luo, L.; Ni, F.; Du, P.; Li, W.; Chen, H., "Piezoelectric and ferroelectric properties of (Bi_{1-x}Na_{0.8}K_{0.2}La_x)_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics", *J. Alloys Compd*, **526** (2012) 79.

Wendlandt, W. W. M., "Thermal Analysis", Ed John Wiley& Sons, 3^a ed., Nueva York (1986).

Yu, T.; Kwok, K. W.; Chan, H. L. W., "The synthesis of lead-free ferroelectric Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ thin films by sol–gel method", *Mater. Lett.*, 61, 2117 (2007)

Zhang, Y.R.; Li, J.F.; Zhang, B.P., "Enhancing Electrical Properties in NBT–KBT Lead-Free Piezoelectric Ceramics by Optimizing Sintering Temperature", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (2008) 2716.