



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**ESTUDIO DE CERÁMICAS PIEZOELECTRICAS LIBRES
DE PLOMO PROCESADAS POR MICROONDAS**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN SISTEMAS DE MANUFACTURA

DOCTOR EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

PRESENTA:

DANNY ANGGEL LAGUNAS CHAVARRÍA

SUPERVISADO POR:

DRA. MARÍA GUADALUPE NAVARRO ROJERO

DRA. MARÍA AMPARO BORRELL TOMAS

DRA. MARIA DOLORES SALVADOR MOYA

QUERÉTARO, QRO

VALENCIA, VAL.

noviembre de 2019

ESTUDIO DE CERÁMICAS PIEZOELECTRICAS LIBRES DE PLOMO PROCESADAS POR MICROONDAS

DANNY ANGGEL LAGUNAS CHAVARRÍA

Supervisado por

Dra. María Guadalupe Navarro Rojero

Dra. María Amparo Borrell Tomas

Dra. Maria Dolores Salvador Moya



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

A toda mi familia.



Agradecimientos

Agradezco primeramente a mis coordinadoras de este trabajo de investigación, Dra. María Guadalupe Navarro de CIATEQ, Dra. Amparo Borrell Tomas y Dra. María Dolores Salvador Moya de la Universidad Politécnica de Valencia por darme la oportunidad de contribuir con en sus líneas de investigación. Muchas gracias por su paciencia, guía y soporte en todos los aspectos de mi formación.

Agradezco también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México por la beca nacional 290934 y la beca mixta para programas de doble titulación 291063 por proveer el soporte económico para la realización de esta tesis.

Agradezco a mis compañeros de CIATEQ con quienes compartí esta etapa de formación: Luis Días Gomez, Anamelis Sánchez y David Lozano Mandujano, muchas gracias por todos los momentos vividos. Agradezco también al personal de CIATEQ que todo el tiempo estuvo ahí brindando su apoyo: Geovanny Carlos Gonzales, Clarisa Sánchez y Teresa Novales.

Agradezco infinitamente a los compañeros de la Universidad Politécnica de valencia por su invaluable apoyo, en especial a Emilio Rayón y compañeras Lorena Gil Flores y Lucia Navarro. Un especial agradecimiento al instituto ITACA por las facilidades otorgadas en la realización de este proyecto.

Agradezco a mis amigos y familiares por su apoyo y comprensión por aquellos momentos que no hemos podido compartir juntos. Los sacrificios han valido la pena.



Resumen

Con el creciente aumento de la tecnología, las industrias demandan nuevos métodos de procesamiento de materiales, que puedan contribuir a mejorar las propiedades físicas y mecánicas, en comparación con los métodos convencionales. Los principales requerimientos de los métodos no convencionales son la disminución del consumo energético y el tiempo de procesamiento. En este sentido, la radiación por microondas ha presentado importantes ventajas en términos de las propiedades físicas y mecánicas de algunos materiales, además de ahorros energéticos y tiempos de procesamiento.

En el área de las cerámicas piezoeléctricas, su procesamiento por medio de microondas es un tema de reciente creación. Hasta la fecha, existe poca literatura que reporta el uso de la radiación electromagnética como medio para el procesamiento de este tipo de materiales, por lo que es necesario profundizar en el tema.

Los materiales piezoeléctricos convierten tensiones mecánicas en una diferencia de potencial sobre sus superficies. Este efecto es provocado por la polarización espontánea de algunos cristales, que presentan un eje no centro-simétrico dentro de su estructura cristalina. La investigación actual se enfoca en el desarrollo de materiales cerámicos piezoeléctricos libres de plomo, sin que, a la fecha, exista un material que pueda mejorar las propiedades que ofrecen los basados en el compuesto $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$.

En este trabajo se estudia la aplicación de microondas en el procesamiento de materiales piezoeléctricos libres de plomo, basados en el compuesto $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. Las cerámicas basadas en este compuesto han demostrado tener altas propiedades piezoeléctricas, como el parámetro d_{33} mayores a 300 pC/N.

La aplicación de microondas durante la síntesis por reacción en estado sólido, a temperaturas cercanas a 800 °C, de los compuestos base $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ genera la formación de fase perovskita con la presencia de fases secundarias. Las fases secundarias son producto de la alta velocidad de calentamiento ocasionada por el procesamiento de microondas.

Durante la sinterización por microondas, se obtienen densidades relativas similares a las obtenidas por el método convencional, cercanas al 95%, sin embargo, se generan heterogeneidades estructurales que influyen las propiedades ferroeléctricas, dieléctricas y piezoeléctricas de los compuestos libres de plomo.

A la fecha, no se han realizado estudios que determinen los efectos de la aplicación de radiación microondas monomodo en materiales piezoeléctricos de este tipo, por lo que los resultados de esta investigación exploratoria son interesantes para la aplicación de esta técnica en el desarrollo de métodos no convencionales de procesamiento.



Abstract

Industry demands new methods of processing materials in order to improve its properties. Priority requirements in new processes involve the reduction of energy consumption and processing time. In that sense, if heating is required during the process, heating by microwave radiation has showed some important advantages in comparison with conventional heating. Microwave heating is a non-conventional technique that involves high heating rates and rapid processing times. The properties of most materials heated by microwave radiation showed similar or superior properties than the obtained by conventional processing.

Materials such as zirconium, alumina, and some metals has been sintered by microwave heating, while other inorganic compounds as oxides has been synthesized successfully by applying different microwave heating techniques. In the other hand, the processing of piezoelectric materials by microwave of energy remains with minor research. So far, there's a lack of literature about microwave radiation to process piezoelectric materials, therefore, it's necessary to be explored.

Furthermore, this research focuses on studying the processing lead-free piezoelectric materials, based on the compound $(\text{K-Na})\text{NbO}_3$ by using microwave radiation. Ceramics based on this compound have shown high piezoelectric properties, such as d_{33} constants greater than 300 pC / N becoming a possible substitute of the toxic PZTs.

Ceramics based on $(\text{K-Na})\text{NbO}_3$ were synthesized by microwave-assisted solid-state reaction route. The obtained powders were formed at 650°C during 10 minutes by a heating which represents 90% less of the conventional time.

Microwave sintering of $(\text{K-Na})\text{NbO}_3$ -based ceramics at 1100°C during 10 minutes generates dense ceramics, with similar densities than the conventional sintering, reducing its sintering time. However, structural heterogeneities were formed in the process influencing the ferroelectric, dielectric and piezoelectric ceramics properties.



Resum

Amb el creixent augment de la tecnologia, les indústries demanen nous mètodes de processament de materials, que puguin contribuir a millorar les propietats físiques i mecàniques, en comparació amb els mètodes convencionals. Els principals requeriments dels mètodes no convencionals són la disminució del consum energètic i el temps de processament. En este sentit, la radiació per microones ha presentat importants avantatges en termes de les propietats físiques i mecàniques d'alguns materials, a més d'estalvis energètics i temps de processament.

En l'àrea dels ceràmics piezoelèctrics, el seu processament per mitjà de microones és un tema de recent creació. Fins a la data, hi ha poca literatura que reporta l'ús de la radiació electromagnètica com a mitjà per al processament d'este tipus de materials, per la qual cosa és necessari aprofundir en el tema. Els materials piezoelèctrics responen a un efecte mecànic per mitjà de la generació d'una diferència de potencial i viceversa a causa de la seua estructura asimètrica. La investigació actual s'enfoca en el desenrotllament de materials ceràmics piezoelèctrics lliures de plom, sense que, a la data, existisca un material que puga millorar les propietats que oferixen els basats en el compost PbTiZrO_3 .

En este treball s'estudia l'aplicació de microones en el processament de materials piezoelèctrics lliures de plom, basats en el compost $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. Els ceràmics basats en este compost han demostrat tindre altes propietats piezoelèctriques, com una constant d_{33} major a 300 pC/N. L'aplicació de microones durant la síntesi per reacció en estat sòlid dels compostos basats en $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, a temperatures pròximes a 800 °C, genera la formació de fase perovskita amb la presència de fases secundàries. Les fases secundàries són producte de l'alta velocitat de calfament ocasionada pel processament de microones.

Durant la sinterització per microones, s'obtenen densitats relatives semblants a les obtingudes pel mètode convencional, pròximes al 95%, no obstant això, es generen heterogeneïtats estructurals que influencien les propietats ferroelèctriques, dielèctriques i piezoelèctriques dels compostos lliures de plom.



Contenido

| | |
|---|-------|
| Agradecimientos..... | iii |
| Resumen..... | v |
| Abstract..... | viii |
| Resum..... | x |
| Contenido..... | xii |
| Lista de figuras..... | xvii |
| Lista de tablas..... | xxiii |
| Capítulo 1. Motivación, objetivos y estructura de la tesis..... | 1 |
| 1.1. Aspectos generales..... | 1 |
| 1.2. Objetivos..... | 4 |
| 1.3. Estructura de la tesis..... | 4 |
| 1.4. Referencias..... | 6 |
| Capítulo 2. Estado del arte..... | 8 |
| 2.1. Materiales piezoeléctricos..... | 8 |
| 2.1.1. Sistemas piezoeléctricos libres de plomo..... | 9 |
| 2.1.2. Compuestos basados en $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ | 11 |
| 2.1.3. Síntesis de los compuestos de KNN..... | 14 |
| 2.1.4. Sinterización de cerámicas basadas en compuestos KNN..... | 16 |
| 2.1.5. La formación de fases secundarias..... | 18 |
| 2.2. Interacción materia-microondas..... | 19 |
| 2.2.1. Fundamentos del calentamiento por microondas..... | 19 |
| 2.2.2. Sistemas de microondas para calentamiento..... | 25 |
| 2.2.3. Sistemas de microondas para el procesamiento de materiales..... | 27 |
| 2.2.4. Mecanismos de calentamiento por microondas..... | 29 |
| 2.2.5. Materiales ferroeléctricos procesados por microondas..... | 31 |

| | |
|---|----|
| 2.3. Referencias | 33 |
| Capítulo 3. Materiales y métodos experimentales..... | 44 |
| 3.1. Metodología..... | 44 |
| 3.1.1. Homogenización..... | 45 |
| 3.1.2. Dispersión estequiométrica | 47 |
| 3.1.3. Obtención de polvos a partir de precursores | 48 |
| 3.1.4. Conformado..... | 51 |
| 3.1.5. Sinterización..... | 51 |
| 3.2. Equipo de microondas | 54 |
| 3.2.1. Calibración de temperatura..... | 56 |
| 3.3. Diseño del arreglo para la síntesis y sinterización. | 58 |
| 3.4. Técnicas de caracterización | 61 |
| Tamaño de Partícula | 61 |
| Análisis termo gravimétrico (TGA) | 62 |
| Difracción de rayos X (XRD) | 62 |
| Microscopía electrónica de barrido (FESEM) | 64 |
| Densidad | 65 |
| Mediciones dieléctricas | 65 |
| Mediciones ferroeléctricas | 67 |
| Mediciones piezoeléctricas | 68 |
| 3.5. Referencias..... | 70 |
| Capítulo 4. Procesamiento de polvos de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) | 74 |
| 4.1. Síntesis de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ por procesado convencional | 76 |
| 4.1.1 Efecto de la temperatura de calcinación. | 76 |
| 4.1.2 Efecto del tiempo de calcinación. | 80 |
| 4.2 Síntesis del polvo $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ por microondas | 81 |

| | | |
|---|--|-----|
| 4.2.1 | Efecto de la temperatura de calcinación | 81 |
| 4.2.2 | Efecto del tiempo de calcinación | 89 |
| 4.3 | Sinterización de KNN por medio de microondas | 92 |
| 4.4 | Propiedades eléctricas..... | 99 |
| 4.4.1 | Constante dieléctrica a temperatura ambiente..... | 99 |
| 4.4.2 | Polarización | 100 |
| 4.4.3 | Constante piezoeléctrica..... | 102 |
| 4.5 | Conclusiones | 104 |
| 4.6 | Referencias..... | 105 |
| Capítulo 5. Procesamiento de cerámicos piezoeléctricos basados en el compuesto $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ | | 114 |
| 5.1. | Síntesis de KNLNTS por el método convencional..... | 115 |
| 5.1.1. | Efecto de la temperatura de síntesis..... | 115 |
| 5.1.2 | Efecto del tiempo de síntesis..... | 116 |
| 5.2. | Síntesis de KNLNTS por medio de Microondas | 117 |
| 5.2.1. | Efecto de la temperatura de síntesis..... | 117 |
| 5.2.2. | Efecto del tiempo de síntesis..... | 122 |
| 5.3. | Sinterización mediante convencional y microondas de KNLNTS | 124 |
| 5.4. | Propiedades eléctricas..... | 130 |
| 5.4.1. | Constante dieléctrica..... | 130 |
| 5.4.2. | Propiedades ferroeléctricas | 131 |
| 5.4.3. | Parámetro piezoeléctrico..... | 133 |
| 5.5. | Conclusiones | 134 |
| 5.6. | Referencias | 136 |
| Capítulo 6. Conclusiones | | 141 |
| Capítulo 7. Divulgación de la investigación..... | | 144 |





Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Estructura de la tesis..... | 5 |
| Figura 2.1 Estructura de tipo perovskita con fórmula general ABO_3 y octaedro formado por átomos de oxígeno. | 9 |
| Figura 2.2 Valores de la constante piezoeléctrica d_{33} en función de T_c para varios sistemas piezoeléctricos [27]–[30]. | 11 |
| Figura 2.3. Diagrama de fases del sistema $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ | 13 |
| Figura 2.4 Transiciones de fase del sistema KNN..... | 13 |
| Figura 2.5 Métodos de síntesis de KNN. | 15 |
| Figura 2.6 Proceso de sinterización..... | 17 |
| Figura 2.7 (A) Fase líquida durante la sinterización de materiales basados en KNN, (B) partículas de KNN [58]..... | 17 |
| Figura 2.8 Espectro electromagnético. | 20 |
| Figura 2.9 Tipos de interacción entre microondas y materiales..... | 21 |
| Figura 2.10 Perfil de profundidad contra temperatura para calentamiento convencional, microondas e híbrido. | 22 |
| Figura 2.11 Esquema de un magnetrón. | 26 |
| Figura 2.12 Microondas multimodo[72]. | 28 |
| Figura 2.13 Esquema de un microondas monomodo [72]. | 29 |
| Figura 2.14 Secuencia de calentamiento híbrido mediante aplicación de microondas. | 31 |
| Figura 3.1 Proceso de síntesis y sinterización: CV Convencional, MW Microondas. | 45 |
| Figura 3.2 Distribución de tamaño de partícula de los precursores. | 46 |
| Figura 3.3 Distribución de tamaño de partícula de precursores posteriores al tratamiento de molienda: a. Carbonatos b. Óxidos. | 47 |
| Figura 3.4 Rampas de calcinación de KNN por el método convencional. | 49 |
| Figura 3.5 Perfiles de calcinación por microondas: (a) variación de temperaturas (b) variación de tiempo a 800°C. | 50 |
| Figura 3.6 Rampas de sinterización por horno convencional. | 52 |
| Figura 3.7 Perfiles de sinterización por microondas (a) variación de temperaturas (b) variación de tiempo. | 53 |
| Figura 3.8 Sistema de microondas experimental diseñado por ITACA-UPV. | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.9 Esquema del sistema de microondas utilizado en este trabajo. | 54 |
| Figura 3.10 a) Esquema de la cavidad del equipo de microondas b) Corte transversal indicando la localización de la muestra..... | 55 |
| Figura 3.11 Arreglo para la medición de emisividad | 57 |
| Figura 3.12 Rampas de calentamiento reales con diferentes arreglos de Susceptor. A) sin Susceptor, b) capa de Susceptor, c) arreglo tipo cápsula, d) arreglo con anillo. | 60 |
| Figura 3.13 Arreglos utilizados para a) síntesis y b) sinterización de KNN y KNLNTS por microondas..... | 60 |
| Figura 3.14 Predicción de luz dispersada por el modelo Mie para medición de tamaño de partícula..... | 61 |
| Figura 3.15 Difracción de una estructura cristalina. | 63 |
| Figura 3.16. Dependencia de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura..... | 66 |
| Figura 3.17 Diagrama de conexiones del impedancímetro. | 67 |
| Figura 3.18 Electrodo de las muestras..... | 67 |
| Figura 3.19 Estructura de dominios de una cerámica ferroeléctrica a) sin polarizar, b) polarizada. | 68 |
| Figura 3.20 Diagrama de conexiones para las mediciones ferroeléctricas. | 68 |
| Figura 4.1 Análisis ATD-TG de los polvos de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ sin calcinar..... | 75 |
| Figura 4.2 (a) Patrones de difracción de rayos X de los polvos de KNN calcinadas en horno convencional. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° | 77 |
| Figura 4.3 Imágenes FE-SEM de la fase perovskita sintetizada por método convencional (a 650°C , b 700°C , c 750°C , d 800°C)..... | 79 |
| Figura 4.4 (a) Imagen FE-SEM del área analizada por EDS de polvo KNN calcinado a 800°C por convencional. (b) EDS del área, (c) Composición química del área (% atómico). | 80 |
| Figura 4.5 (a) Patrones de difracción de rayos X de los polvos de KNN calcinadas por convencional durante 5 horas. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° | 81 |
| Figura 4.6 Patrones de difracción de rayos X de los polvos de KNN calcinadas por medio de microondas durante 10 minutos a diferentes temperaturas. | 82 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.7 Fracciones atómicas de los elementos durante la síntesis de perovskita. La fase $(K,Na)_2NbO_4O_{11}$ es una fase intermedia [6]. | 84 |
| Figura 4.8 Porcentaje de fases durante la síntesis por microondas de KNN a diferentes temperaturas. | 86 |
| Figura 4.9 Imágenes FE—SEM de los polvos KNN calcinados por microondas a diferentes temperaturas: (a)650°C, (b)700°C, (c)750°C, (d) 800°C..... | 87 |
| Figura 4.10 Imágenes FE-SEM de la fase $K_2Nb_4O_{11}$ obtenida por microondas a diferentes temperaturas. a) 650°C, b)800°C..... | 88 |
| Figura 4.11 (a) Imagen FE-SEM del área analizada por EDS de un aglomerado de la fase $K_2Nb_4O_{11}$ calcinado a 650°C por microondas. (b) EDS del área, (c) Composición química del área (% atómico). | 89 |
| Figura 4.12 Patrones de difracción de Rayos X del polvo KNN calcinado por microondas a diferentes tiempos. | 90 |
| Figura 4.13 Cuantificación de fases de KNN procesado por microondas a diferentes tiempos (Método RIR). | 91 |
| Figura 4.14 Sinterización de polvos de KNN por medio convencional y microondas a diferentes temperaturas..... | 93 |
| Figura 4.15 Densidad de las muestras de KNN sinterizadas por método convencional y de microondas (efecto de la temperatura)..... | 94 |
| Figura 4.16 Patrones de difracción de rayos X de muestras de KNN sinterizadas a diferentes tiempos mediante microondas..... | 95 |
| Figura 4.17 Densidad de las muestras de KNN sinterizadas por método convencional y de microondas (efecto del tiempo de sinterización). | 96 |
| Figura 4.18 Imágenes FE-SEM de las muestras de KNN sinterizadas a diferentes temperaturas a) Convencional 1100°C; Microondas: b) 1070°C, c)1080°C, d)1090°C. | 98 |
| Figura 4.19 Imagen de una muestra sinterizada por microondas a 1100°C por 5 minutos. | 99 |
| Figura 4.20 Constante dieléctrica a temperatura ambiente de las muestras KNN sinterizadas por convencional y microondas. | 100 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.21 Ciclos de histéresis ferroeléctrica para las muestras sinterizadas por: a) Convencional a 1100°C, Microondas: b) 1090°C-5 min, c) 1090°C-10 min y d) 1090°C-15 min. | 102 |
| Figura 4.22 Constante piezoeléctrica de las muestras de KNN sinterizadas por convencional y microondas. | 103 |
| Figura 5.1 Análisis TG de los polvos KNLNTS sin calcinar. | 114 |
| Figura 5.2 Patrones de difracción de rayos X de los polvos KNLNTS sintetizados por método convencional a diferentes temperaturas. | 116 |
| Figura 5.3 Patrones de difracción de rayos X de los polvos KNLNTS sintetizados por método convencional a 2 y 5 horas de calcinación. | 117 |
| Figura 5.4 Patrones de difracción de rayos X de los polvos KNLNTS sintetizados por medio de microondas a diferentes temperaturas de sinterización. | 118 |
| Figura 5.5 Patrones de difracción de posibles fases secundarias/transitorias durante la calcinación de KNLNTS por medio de microondas [12]. | 119 |
| Figura 5.6 a) TGA y b) Derivada, c) ATD de la mezcla de precursores de KNLNTS a diferentes velocidades de calentamiento. | 120 |
| Figura 5.7 Patrones de difracción de rayos X con distintos tiempos de síntesis. | 122 |
| Figura 5.8 Imágenes FE-SEM de las fases encontradas en la síntesis de KNLNTS por medio de microondas: a) matriz de perovskita, b) fase con alta concentración de Sb, c) fase con alta concentración de Nb, d) resultados de las composiciones obtenidas por medio de EDS. | 123 |
| Figura 5.9 Patrones de DRX, de las muestras de KNLNTS sinterizadas por método convencional a diferentes temperaturas. | 125 |
| Figura 5.10 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de KNLNTS sinterizadas por medio de microondas a diferentes temperaturas. | 126 |
| Figura 5.11 Efecto de la temperatura en la densidad de materiales KNLNTS sinterizados por convencional (CV) y microondas.(MW). | 127 |
| Figura 5.12 a) Patrones de difracción de rayos X de las muestras de KNLNTS sinterizadas por medio de microondas a 1050°C durante 10, 20 y 30 minutos a la máxima temperatura. b) Ampliación de los picos (002) y (200) con presencia de geometrías ortorrómbica (o), tetragonal (t), cúbica (c) y monoclinica (m). | 128 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.13 Efecto del tiempo de sinterización en los materiales de tipo KNLNTS procesados por microondas y convencional. | 129 |
| Figura 5.14 Imágenes FE-SEM del sistema KNLNTS sinterizado por: a)convencional a 1100°C-16 h y b) microondas a 1050°C-20 minutos. | 130 |
| Figura 5.15 Medición de la constante dieléctrica a temperatura ambiente de las muestras de KNLNTS sinterizadas por convencional (CV) y microondas (MW). | 131 |
| Figura 5.16 Ciclos de histéresis de las muestras sinterizadas por: (a) Convencional a 1100°C-16 h, (b)1050°C-10 min, (c)1050°C-20 min y (d)1050°C-30 min. | 132 |
| Figura 5.17 Constante piezoeléctrica de las muestras de KNLNTS sinterizadas por método convencional (CV) y microondas (MW). | 133 |



Lista de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 2.1 Propiedades de compuestos piezoeléctricos basados en PZT..... | 8 |
| Tabla 2.2 Propiedades eléctricas de compuestos basados en KNN..... | 14 |
| Tabla 3.1 Compuestos piezoeléctricos sintetizados. | 44 |
| Tabla 3.2 Precursores utilizados durante la síntesis de materiales basados en KNN..... | 46 |
| Tabla 3.3 Absorción de humedad de precursores..... | 47 |
| Tabla 3.4 Porcentaje de reactivos para la síntesis de KNN y KNLNTS..... | 48 |
| Tabla 3.5 Resumen de la experimentación para la obtención de polvos cerámicos | 50 |
| Tabla 3.6 Resumen de los parámetros de sinterización de los compuestos piezoeléctricos por los métodos convencionales y de microondas | 53 |
| Tabla 3.7 Mediciones de emisividad para los sistemas piezoeléctricos KNN y KNLNTS*. | 58 |
| Tabla 4.1 Asignación de los picos endotérmicos ATD-TG para el sistema KNN..... | 76 |
| Tabla 5.1 Pérdidas de peso de los polvos KNLNTS sin calcinar..... | 115 |





Capítulo 1. Motivación, objetivos y estructura de la tesis

1.1. Aspectos generales

El "Método Cerámico" es el procedimiento convencional para sintetizar gran parte de los materiales inorgánicos no moleculares. La primera etapa de este proceso involucra la elaboración una mezcla homogénea y estequiométrica de sólidos precursores, que se hace reaccionar a alta temperatura en un proceso conocido como calcinación. La temperatura de calcinación para materiales cerámicos puede alcanzar hasta 1000°C durante periodos que se pueden prolongar varias horas o días dependiendo del material procesado.

El método cerámico funciona bajo condiciones de equilibrio termodinámico que pueden ser alcanzadas cómodamente, sin embargo, existen varios aspectos que pueden modificarse para un mayor aprovechamiento del método. En este sentido, en la comunidad científica existe un permanente estímulo por buscar rutas alternativas para optimizar los costos energéticos y reducir tiempos de síntesis. Por ejemplo: los métodos conocidos como "Química Suave", involucran reacciones de síntesis a temperatura ambiente siempre por debajo de los 500°C. Los estudios pioneros de los métodos de química suave fueron publicados en los años 70's por Rouxel and Livage[1] y hasta la fecha se han desarrollado diversos métodos como son: sol-gel, intercambio iónico, hidrolisis y reacciones redox.

Otra ruta alternativa de síntesis para sólidos inorgánicos son las técnicas de "Química Rápida". En estos procesos el tiempo de síntesis se reduce debido al incremento en las velocidades de difusión entre los compuestos precursores.

Una alternativa atractiva y novedosa para el procesamiento de materiales cerámicos es la aplicación de la tecnología de microondas, que es una técnica de química rápida, durante los procesos de síntesis y sinterización. Esta metodología no convencional presenta diversas ventajas, como velocidades de calentamiento superiores a los 100°C/min provocando una disminución en de hasta el 70% en los costos energéticos de producción[2].

El procesamiento mediante microondas ha presentado diversas ventajas en comparación con los métodos convencionales en términos de las propiedades mecánicas, físicas y estructurales. Las microondas son utilizadas como una fuente de energía para elevar la temperatura de los materiales, logrando con ello aplicaciones en la sinterización, fundición, soldadura y recubrimientos, entre otros.

En el calentamiento por microondas la energía electromagnética se transforma en calor desde el núcleo o centro del material y se dispersa hacia la superficie[3]. Mientras que en el procesamiento convencional el calentamiento se produce desde la superficie del material para una consecuente transferencia de calor hacia el interior mediante los fenómenos de conducción, convección y radiación[4].

Los materiales piezoeléctricos pertenecen a la familia de las cerámicas avanzadas. Su principal característica es que generan una diferencia de potencial a través de su superficie cuando son sometidos a tensiones mecánicas. Este fenómeno también ocurre a la inversa, es decir, el material se deforma cuando se aplica un potencial eléctrico. Ambos efectos son reversibles, al dejar de aplicar una tensión mecánica, o un campo eléctrico, los materiales vuelven a su forma original.

Los fenómenos de piezoelectricidad fueron observados por primera vez en minerales como el cuarzo en 1881, sin embargo, no fue hasta la primera guerra mundial, en 1915, cuando el efecto piezoeléctrico se aplicó por primera vez. Las ondas generadas por submarinos eran detectadas por sónares piezoeléctricos de cuarzo acoplados a masas metálicas, permitiendo conocer la dirección de dónde provenía el sonido. En los años 50's, debido a nuevos requerimientos, se descubrió y perfeccionó el Titanato-Zirconato de Plomo, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT). Hasta el momento, este cerámico posee las mejores propiedades piezoeléctricas (coeficientes piezoeléctricos d_{33} superiores a 450pc/N[5]), por lo que se ha convertido en una de las cerámicas más utilizados en la industria de microcomponentes.

A pesar del creciente uso de las cerámicas piezoeléctricas, esta área enfrenta un gran desafío. Desde el descubrimiento de la toxicidad del óxido de plomo, se ha intentado disminuir su aplicación para evitar daños a la salud pública y al medioambiente. En Europa por ejemplo, la norma RoHS 2002/95/CE regula el uso

del plomo, aunque su aplicación no se ve restringida, mientras en México las normas NOM-231-SSA1-2002, NOM-003-SSA1-1993, NOM-015-1/SCFI/SSA-1994, y NOM-004-SSA1-1993 brindan las restricciones para su uso.

En los materiales de tipo PZT, el óxido de plomo es uno de sus principales componentes por lo que, tanto el material como su proceso de fabricación, son tóxicos. Aunque se han desarrollado cerámicas libres de plomo, hasta la fecha, no hay ningún material capaz de sustituirlo[6].

A lo largo de las últimas décadas se han desarrollado diversos compuestos libres de plomo. Las cerámicas basadas en la solución sólida $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ (KNN) parecen ser una alternativa prometedora frente a los materiales PZT. Desde su descubrimiento, en los años 80, se ha intentado mejorar sus propiedades a partir de la modificación química y la variación de los métodos de procesamiento, permitiendo alcanzar coeficientes piezoeléctricos ~ 350 pC/N[7] sin la presencia de plomo.

1.2. Objetivos

General

Aplicar la tecnología de microondas en la síntesis y sinterización de materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en los compuestos: $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ y $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$ determinando los efectos del campo electromagnético en la estructura, microestructura y sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas.

Específicos

- Utilizar microondas como medio de procesamiento en la síntesis por reacción en estado sólido de compuestos piezoeléctricos.
- Establecer los parámetros de consolidación de cerámicas piezoeléctricas por medio de microondas determinando la influencia del campo electromagnético en las propiedades del material.
- Determinar el efecto del campo de microondas monomodal en la síntesis y sinterización de materiales piezoeléctricos.

1.3. Estructura de la tesis

La estructura de la tesis es mostrada en la figura 1.1. Este trabajo está dividido en 6 capítulos. En el primer capítulo incluye los aspectos principales de la tesis y los objetivos. Una revisión del estado del arte con respecto a los materiales procesados se realiza en el capítulo 2. Esta revisión está dividida en dos partes. En la primera se hace una revisión sobre los avances en los materiales piezoeléctricos libres de plomo, mientras en la segunda se da una introducción al procesamiento por microondas. El tercer capítulo consta de la metodología utilizada durante el procesamiento convencional y por microondas además de una descripción de las técnicas de caracterización. Los resultados obtenidos de ambos tipos de procesamiento para el compuesto $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ son mostrados en el capítulo 4. Las propiedades de síntesis y sinterización del compuesto $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$ se encuentran en el capítulo 5. Las conclusiones generales de este trabajo se encuentra en el capítulo 6. Un resumen de los trabajos

presentados durante la realización de este proyecto es mostrado en el capítulo número 7.

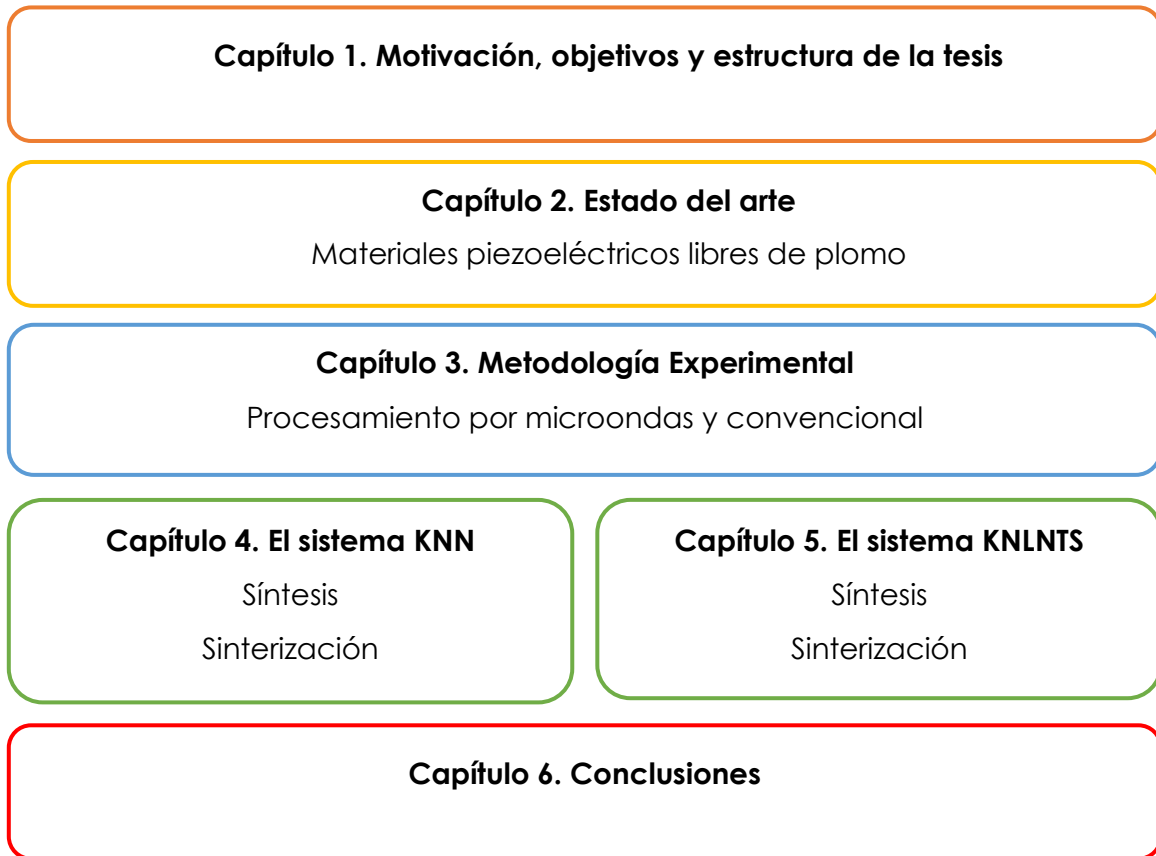


Figura 1.1 Estructura de la tesis

1.4. Referencias

- [1] J. Rouxel and M. Tournoux, "Chimie douce with solid precursors, past and present," *Solid State Ionics*, vol. 84, no. 3–4, pp. 141–149, Apr. 1996.
- [2] D. E. Clark, D. C. Folz, and J. K. West, "Processing materials with microwave energy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, no. 2, pp. 153–158, Aug. 2000.
- [3] C. Leonelli, P. Veronesi, L. Denti, A. Gatto, and L. Iuliano, "Microwave assisted sintering of green metal parts," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 205, no. 1–3, pp. 489–496, Aug. 2008.
- [4] A. Borrell *et al.*, *Microwave Technique: A Powerful Tool for Sintering Ceramic Materials*, vol. 10, no. 1. 2014, pp. 32–35.
- [5] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. L. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, vol. 41. London ;New York: Academic Press, 1971.
- [6] I. Coondoo, N. Panwar, and A. Kholkin, "Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 03, no. 02, p. 1330002, Apr. 2013.
- [7] Y. Saito *et al.*, "Lead-free piezoceramics," *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 84–87, 2004.

Capítulo 2. Estado del arte

2.1. Materiales piezoeléctricos

Las cerámicas piezoeléctricas basados en el compuesto $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (PZT) son, hasta la fecha, los más utilizados en aplicaciones tecnológicas debido a sus altas propiedades [1]–[3]. En la industria eléctrica y electrónica, son aplicados como sensores, transductores y actuadores [4]. Nuevas aplicaciones involucran el desarrollo de colectores de energía [5], [6] que convierten algún tipo de energía en energía eléctrica y en dispositivos hápticos para la transmisión de percepciones sensoriales [7], [8].

La tabla 2.1 incluye algunas propiedades de compuestos basados en PZT. Las altas constantes piezoeléctricas corresponden a composiciones cerca de una frontera morfotrópica de fases (*Morphotropic Phase Boundary*, MPB) en donde coexisten estructuras romboédrica y tetragonal.

Tabla 2.1 Propiedades de compuestos piezoeléctricos basados en PZT.

| Composición | K_p | d_{33} (pC/N) | T_c (°C) | Referencia |
|--|-------|--------------------|---------------|------------|
| 0.23PZ-0.37PT-0.4PNN (Pb,Ni,Nb) | 0,73 | 640 | 180 | [9] |
| 0.155PZ-0.345PT-0.5PNN (HIP) | 0,69 | 810 | 141 | [10] |
| 0.36PT-0.64PNN | – | 410 | 90 | [11] |
| 0.23PZ-0.36PT-0.4PNN + ZnO | 0,53 | 525 | 200 | [12] |
| 0.5Pb($\text{Zr}_{0.32}\text{Ti}_{0.68}$)-0.5PNN | 0,67 | 710 | – | [13] |
| 0.65Pb($\text{Zr}_{0.42}\text{Ti}_{0.58}$)-0.35PNN + CuO | 0,64 | 620 | 200 | [14] |
| 0.23PZ-0.36PT-0.4PNN | 0,69 | 750 | 175 | [15] |

El óxido de plomo es un componente de los materiales basados en PZT (~60%) y es altamente tóxico [16], [17]. Su toxicidad aumenta debido a su volatilización en tratamientos a altas temperatura. Durante la fabricación de materiales PZT dicha volatilización es inevitable ya que en la calcinación se aplican temperaturas

cercanas a los 900°C, mientras que en la sinterización se alcanzan los 1100°C [18], [19].

Algunas regulaciones fueron creadas promoviendo la eliminación del plomo con fines medioambientales. En la unión europea se creó la ley de restricción de sustancias peligrosas [20], en donde existe una excepción de uso de plomo en materiales piezoeléctricos debido a cuestiones técnicas, por lo que basados en la necesidad de reducir la contaminación, durante la última década, se han buscado posibles alternativas libres de plomo, sin que hasta la fecha ninguna sea totalmente adecuada [18]. Se cree que un factor clave es la fabricación de compuestos con frontera morfotrópica de fase debido a un aumento en las propiedades piezoeléctricas atribuida a la coexistencia de las fases ortorrómbica y tetragonal.

2.1.1. Sistemas piezoeléctricos libres de plomo

Los compuestos con mejores prestaciones piezoeléctricas pueden poseer diferentes tipos de estructura, por ejemplo de tipo perovskita, bronce de tungsteno (TTB) [21] y de bismuto estructurado (BLSO) [22] que tiene una estructura de tipo Aurivillius.

La característica común entre estas estructuras es la presencia de un eje no centro simétrico a lo largo de su arreglo. Los compuestos de tipo perovskita tienen como fórmula general ABO_3 donde A es el catión de mayor tamaño, mientras B se encuentra en el centro del octaedro formado por oxígenos como se muestra en la figura 2.1.

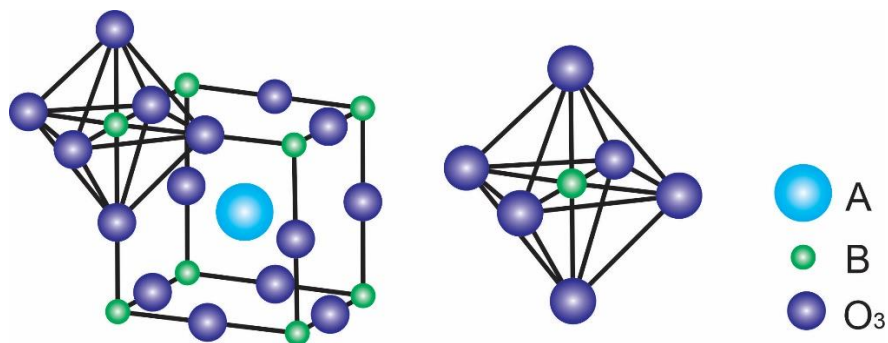


Figura 2.1 Estructura de tipo perovskita con fórmula general ABO_3 y octaedro formado por átomos de oxígeno.

Sistemas como los BiNaTiO_3 (BNT), BaTiO_3 (BT) y KNaNbO_3 (KNN) poseen estructura de tipo perovskita y son considerados como compuestos de alto interés debido a sus buenas propiedades piezoeléctricas. La figura 2.2 muestra valores del parámetro piezoeléctrico d_{33} en función de la temperatura de Curie T_c en compuestos libres de plomo y materiales de tipo PZT. Los compuestos con plomo poseen constantes piezoeléctricas en un amplio intervalo de valores alcanzando hasta 800 pC/N con temperatura de Curie de hasta 350°C. El grupo de los KNN posee una d_{33} entre 100 y 500 pC/N y temperaturas de transición ferroeléctrica-paraeléctrica cercanas a los 250°C, sin embargo, a temperaturas mayores la tendencia es una disminución en los valores de d_{33} .

EL titanato de bario fue el primer óxido ferroeléctrico descubierto con estructura de tipo perovskita. Los sistemas basados en BT poseen temperaturas de Curie menores a los 150°C, aunque tienen alto factor de acoplamiento mecánico k_{33} por lo que es utilizado en sonares [23], [24].

La familia de compuestos basados en $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ muestran altas propiedades ferroeléctricas con temperatura de Curie cerca de los 300°C. Comúnmente forman soluciones sólidas con otros sistemas generando una MPB entre fases ortorrómbica-tetragonal mejorando sus propiedades dieléctricas [25], aunque la sinterización de los sistemas BNT ocurre a temperaturas mayores a los 1200°C provocando evaporación de iones de Bi resultando en la disminución de sus propiedades [22], [26].

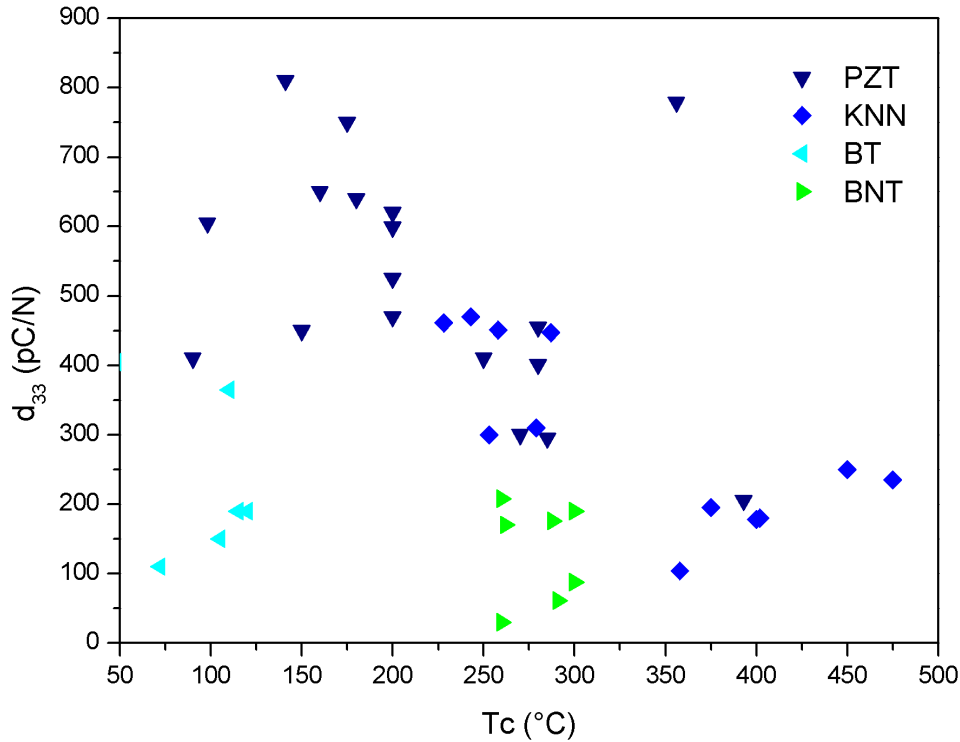


Figura 2.2 Valores de la constante piezoeléctrica d_{33} en función de T_c para varios sistemas piezoeléctricos [27]–[30].

2.1.2. Compuestos basados en KNbO_3 - NaNbO_3

Los primeros informes sobre los materiales de tipo KNN aparecieron hace 60 años. En 1949 Mattias reportó por primera vez que los materiales de tipo perovskita con base en niobatos y tantalatos de sodio poseían propiedades ferroeléctricas [31]. Años más tarde se describía la existencia de ferroeléctricidad en el sistema KNbO_3 - NaNbO_3 [32], [33]. El diagrama de fases que relacionaba los compuestos KNbO_3 - NaNbO_3 fue desarrollado por Newnham en 1954 [34] con un estudio sobre sus propiedades dieléctricas. El trabajo actual relacionado con la fabricación de compuestos KNN se basa en determinar la influencia de las condiciones de síntesis, incluyendo las variaciones químicas [35], [36] sobre sus propiedades estructurales, y en estudiar el efecto que tiene el método y parámetros de sinterización sobre sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas [37], [38].

El compuesto KNbO_3 muestra una secuencia de transición de fases similar a la de otros compuestos ferroeléctricos como el BaTiO_3 . A la temperatura de $\sim 435^\circ\text{C}$ se

transforma de una fase cúbica a tetragonal, cerca de 220°C la fase tetragonal se transforma en ortorrómbica y a -10°C la fase ortorrómbica se transforma en romboédrica. Las fases tetragonal, ortorrómbica y romboédrica son ferroeléctricas [39], [40]. Por otro lado, el compuesto NaNbO_3 posee una secuencia compleja de transiciones de fase intrínseca con inestabilidades entre comportamientos ferroeléctricos y antiferroeléctrico [41]. Sus fases pueden cambiar con variaciones en la estequiometría, uniformidad química, microestructura, dopajes, densidad y condiciones de límite [42].

En la figura 2.3 se muestra el diagrama de fases del sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ [28]. La solución sólida exhibe una frontera polimórfica de fases (PFB) separando a la fase tetragonal de la ortorrómbica en temperaturas que varían entre los 200 y 220°C. El fenómeno de ferroelectricidad está presente en composiciones hasta el 90% de NaNbO_3 . Una frontera morfotrópica de fases (MPB) separa las fases ortorrómbica y tetragonal en una constitución próxima al 50/50. La temperatura de Curie para este sistema se encuentra cerca de los ~420°C en el límite entre las fases tetragonal y cúbica.

En composiciones cercanas a la MPB, la solución sólida presenta elevadas propiedades dieléctricas y piezoeléctricas atribuidas a la coexistencia de fases ortorrómbica y tetragonal. El cambio abrupto en la estructura del cristal mejora la polarizabilidad debido al acoplamiento entre estados de energía equivalentes [43]. Aunque este comportamiento este asociado con la MPB, técnicamente la mejora de las propiedades es resultado de un cambio composicional en la PFB entre la fase ortorrómbica y tetragonal, provocando que dicha transición se desplace a temperatura ambiente [44].

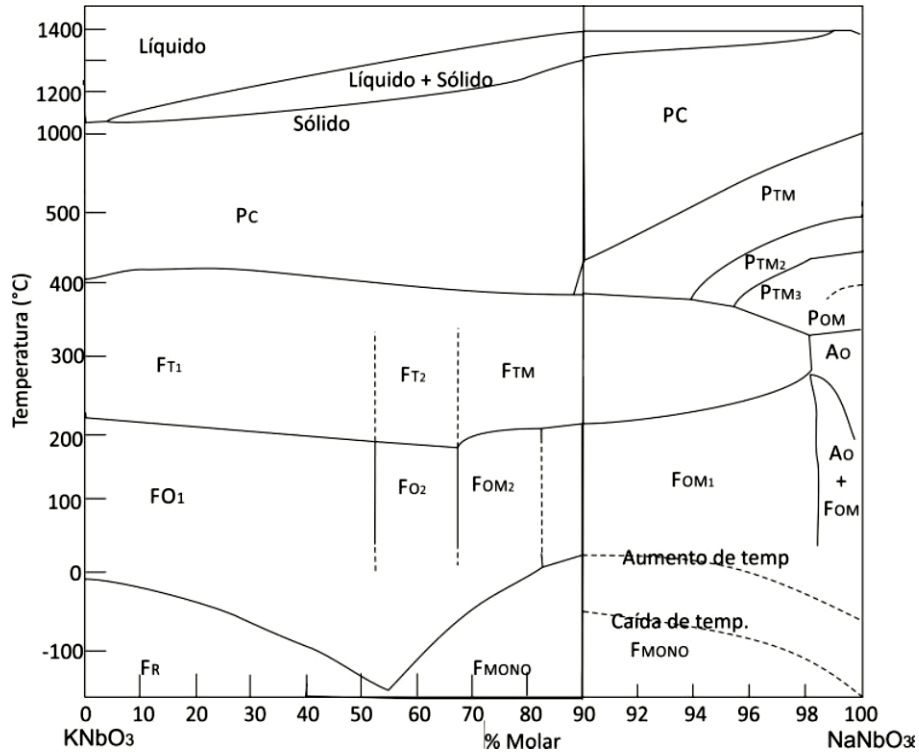


Figura 2.3. Diagrama de fases del sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$.

Comportamiento: P-Paraeléctrico, F-Ferroeléctrico, A-Antiferroeléctrica.

Fase: C-Cúbica, O-Ortorrónica, T-Tetragonal, MONO-Monoclínica, R-Romboédrica, M-Pseudo.

El sistema KNN presenta tres transiciones de fase con el aumento de la temperatura como se muestra en la figura 2.4, las fases romboédrica, ortorrónica y tetragonal son ferroeléctricas, mientras la fase cúbica es paraeléctrica [45].

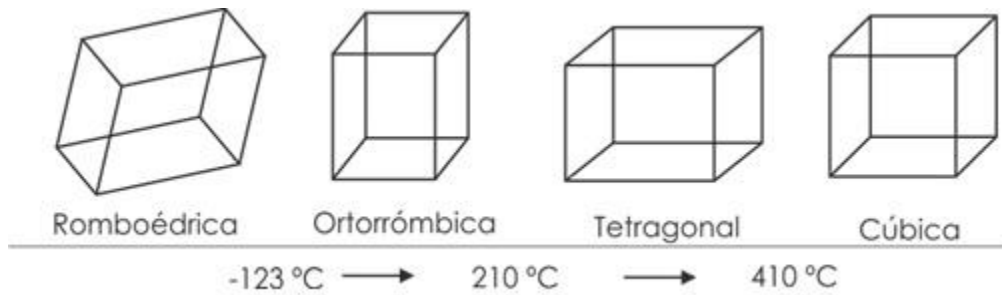


Figura 2.4 Transiciones de fase del sistema KNN.

En la tabla 2.2 se recopila las propiedades de algunos materiales piezoeléctricos basados en KNN involucrando composiciones cercanas a la MPB.

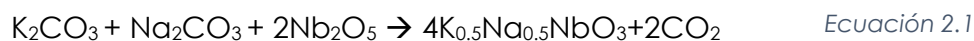
Tabla 2.2 Propiedades eléctricas de compuestos basados en KNN.

| Compuesto | Kp (%) | Tan σ (%) | ϵ_r | d_{33} (pC/N) | Tc (°C) | Ref. |
|--|--------|------------------|--------------|-----------------|---------|------|
| $K_{0.5}Na_{0.5}Li_{0.05}Nb_{0.93}Sb_{0.07}O_3-CaZrO_3$ | | 3,59 | - | 310 | 279 | [46] |
| $K_{0.48}Na_{0.52}(NbSb)O_3-0.05Ca_{0.2}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.8}ZrO_3$ | 52,4 | 3,30 | 1563 | 470 | 243 | [47] |
| $(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O_3-(Bi_{0.5}Na_{0.42}Li_{0.08})_{0.9}Sr_{0.1}ZrO_3$ | 46 | 3,0 | - | 461 | 228 | [48] |
| $K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-0.045Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3-0.015CaTiO_3]-Li_{0.2}Na_{0.8}NbO_3$ | 38,5 | - | - | 178 | 400 | [49] |
| $K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-LiNbO_3-BiAlO_3$ | 47 | 2,6 | - | 447 | 287 | [50] |
| $K_{0.4}Na_{0.6}Nb_{0.96}Sb_{0.04}O_3-Bi_{0.5}K_{0.5}Zr_{0.9}Hf_{0.1}O_3$ | 52 | 3,6 | 2489 | 451 | 258 | [51] |
| $K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04}-(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3-Bi_2Ti_2O_7$ | - | - | - | 275 | - | [26] |

2.1.3. Síntesis de los compuestos de KNN

La síntesis en estado sólido es el método comúnmente utilizado en la fabricación de compuestos basados en KNN. La síntesis es realizada en hornos convencionales utilizando una mezcla estequiométrica de óxidos y carbonatos precursores que reaccionan entre sí a temperaturas cercanas a los 800°C.

La reacción de formación de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ está dado por la ecuación 2.1. El mecanismo de reacción en estado sólido utilizando K_2CO_3 , Na_2CO_3 y Nb_2O_5 como precursores fue estudiado por B. Malic et al. [52]. Durante el inicio de la reacción se forma una capa de $(K_xNa_{1-x})_2Nb_4O_{11}$. La reacción continua con la difusión de los cationes alcalinos y los aniones de oxígeno entre la interface de las fases intermedias y la mezcla de carbonatos finalizando en la formación de estructura perovskita con composición estequiométrica. Los iones de potasio determinan el crecimiento de las capas de reacción.



Existen diversos problemas durante la síntesis en estado sólido de cerámicos KNN. Varios autores, utilizando el mismo procedimiento han obtenido propiedades funcionales diferentes, por lo que la reproducibilidad de la síntesis en estado sólido no ha sido completamente controlada [53]. Tomando como base los materiales precursores, el control de la distribución del tamaño de partícula es crucial en la homogenización de los reactivos, se ha reportado que el tamaño de las partículas de Nb_2O_5 tienen importante influencia en el tiempo de la reacción de difusión [52]. Otros estudios sugieren que el esfuerzo generado en las partículas durante el tratamiento de molienda puede llegar a transformar parcialmente las fases de los precursores provocando distorsiones de la estructura perovskita [54]. Además, el carácter higroscópico de los carbonatos ocasiona absorción de la humedad ambiental provocando variaciones estequiométricas [55].

Además de la síntesis en estado sólido, otras técnicas han sido exploradas durante la síntesis de materiales KNN. Los métodos de síntesis pueden ser divididos en métodos tradicionales y química suave como se muestra en la figura 2.5.

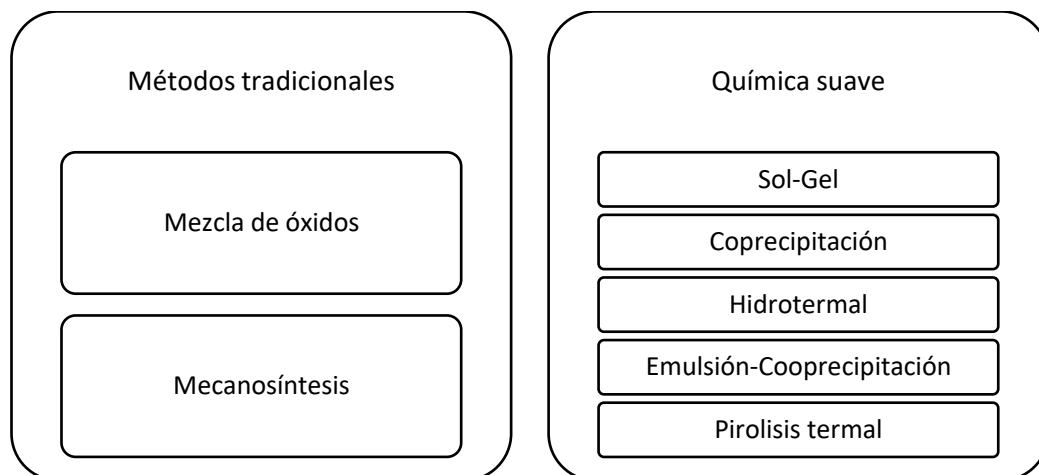


Figura 2.5 Métodos de síntesis de KNN.

Algunos métodos de síntesis han sido realizados con métodos de calentamiento no convencionales como las microondas [56].

2.1.4. Sinterización de cerámicas basadas en compuestos KNN

Durante la sinterización, un polvo normalmente metálico o cerámico, es compactado y tratado térmicamente a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión con el fin de aumentar las propiedades mecánicas. Durante el proceso de sinterización existe una reducción del total de energía libre del sistema debido a dos factores: la densificación y el crecimiento y coalescencia de granos. En el caso de la densificación, las partículas cambian su forma mientras el volumen del cuerpo incrementa. El área superficial de las partículas iniciales se transforma en límites de grano, mientras el polvo compactado se consolida. Como consecuencia, la energía del sistema disminuye ya que la energía de una única nueva partícula es menor que el de dos superficies de las partículas libres.

El proceso de sinterización puede ser dividido en tres etapas diferentes [57]:

1. Etapa inicial: Crecimiento de cuellos por difusión, transporte de vapor y flujo plástico o viscoso. De acuerdo al modelo de dos esferas, existe un transporte de masa entre regiones con un alto potencial químico hacia regiones con un bajo potencial, generando un gradiente de potencial químico entre las partículas y la región del cuello que actúa como la fuerza motriz durante esta etapa. El crecimiento de cuellos es acompañado por una contracción en las partículas, resultando de una ligera densificación del material de hasta 0.65 (Figura 2.6a).
2. Etapa intermedia: Existen poros continuos, pero mientras esta etapa progresa, los poros comienzan a reducir su sección transversal y se vuelven inestables aislándose y mejorando la densificación. Además, los granos se interconectan. La mayor parte de la sinterización ocurre en esta etapa alcanzando densidades relativas de 0.9 (Figura 2.6b).
3. Etapa final: Esta etapa comienza cuando los poros se aíslan en las esquinas de los granos, y puede ocurrir de varias maneras. Los poros disminuyen continuamente desapareciendo por completo. Valores de densidad relativa mayores a 0.9 son alcanzados. Esta etapa determina las propiedades finales del material. Incrementar la temperatura de sinterización o el tiempo, puede eliminar la porosidad residual durante esta etapa, aunque también puede llevar a un excesivo crecimiento de grano (Figura 2.6c).

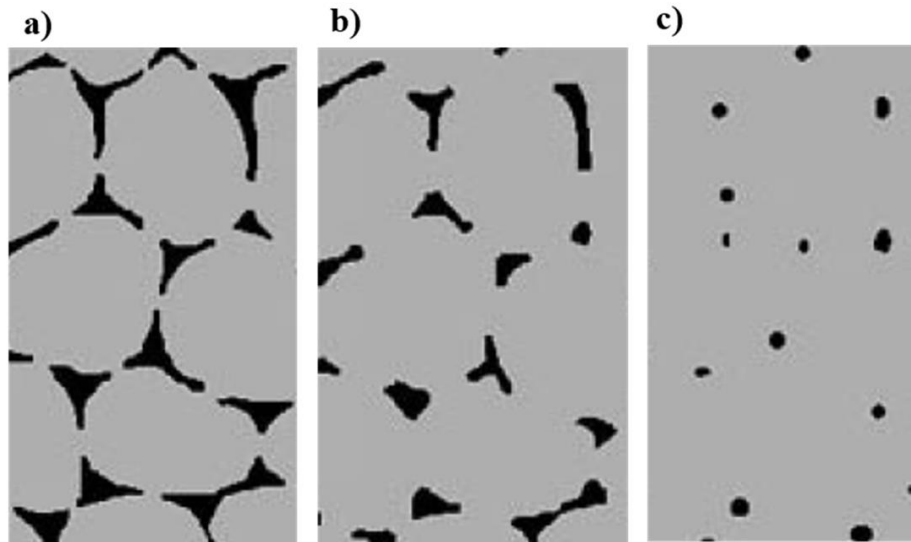


Figura 2.6 Proceso de sinterización.

Los bordes de grano de materiales basados en KNN tienden a ser rectos y, por lo tanto, pueden iniciar procesos de sinterización en presencia de una fase líquida transitoria de bajo volumen porcentual, tal y como se muestra en la figura 2.7. La fase líquida se forma durante la primera etapa de sinterización. El exceso de niobio forma una fase líquida a 1058°C que promueve la densificación mediante la coalescencia de granos [37], [58].

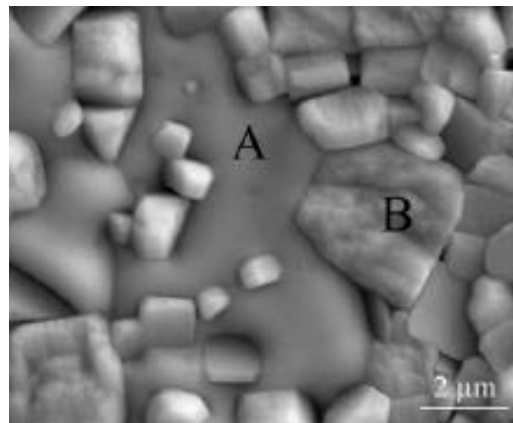


Figura 2.7 (A) Fase líquida durante la sinterización de materiales basados en KNN, (B) partículas de KNN [58].

Existen diversos inconvenientes cuando se sinterizan materiales basados en KNN:

- i) Los elementos alcalinos Na y K, tienen bajos puntos de fusión (892 y 760°C, respectivamente) por lo que a altas temperaturas se evaporan provocando fluctuaciones químicas que promueven una disminución en las propiedades eléctricas.
- ii) Ligeros excesos de estos elementos como carbonatos sin reaccionar pueden absorber humedad del ambiente provocando deliquesencia en las cerámicas.
- iii) Otro problema importante es la reproducibilidad de los resultados ya que ligeras variaciones químicas pueden provocar importantes cambios estructurales [59].

Se ha estudiado el efecto de la atmósfera de sinterización aplicando distintas atmósferas reductoras en sistemas KNN, sin que se generen importantes cambios en las propiedades finales [60]. Además, es común modificar químicamente, la estructura mediante el dopado con diversos elementos, intentando mejorar la sinterización y con ello las propiedades finales del sistema.

2.1.5. La formación de fases secundarias

Durante la síntesis en estado sólido de compuestos basados en KNN es posible que se formen algunas fases secundarias debido a diversos factores:

- i) El control y manejo de los reactivos puede provocar una excesiva absorción de humedad provocando descomposición de carbonatos previas a la calcinación [59].
- ii) Inhomogeneidades químicas derivadas de una mala dispersión pueden consumir cantidades parciales de elementos alcalinos provocando el crecimiento de otras fases [61].
- iii) Tiempos y temperaturas de calcinación no adecuados provocando baja difusión a temperaturas y tiempos bajos o volatilización de elementos alcalinos a altas temperaturas y tiempos prolongados [62].

- iv) La concentración de elementos alcalinos alcanza su límite de solubilidad, provocando un exceso de iones que formaran otras estructuras [40].
- v) El proceso de difusión de los reactivos puede ser más lento que la formación de perovskita, dando lugar a la formación de otras fases [63].

Durante la sinterización de materiales basados en KNN, también es posible que se formen fases secundarias que afectan el desempeño de las cerámicas. Posibles efectos de estas fases secundarias son: disminución de la densidad, variaciones de la constante dieléctricas, disminución de la capacidad de polarización y de la constante piezoeléctrica.

Los factores que influyen en la formación de estas fases secundarias durante la sinterización son:

- i) Influencia de la fase líquida transitoria responsable de la sinterización.
- ii) Saturación de elementos alcalinos [64], [65].

2.2. Interacción materia-microondas

2.2.1. Fundamentos del calentamiento por microondas

Las microondas forman parte del espectro electromagnético en el intervalo de 1 a 300 GHz con longitudes de onda que van desde 1 metro hasta 1 milímetros como se muestra en la figura 2.8. Estas frecuencias son utilizadas para una amplia variedad de aplicaciones que van desde las telecomunicaciones, radares, en la industria armamentista hasta las aplicaciones domesticas como es el calentamiento de productos. Las frecuencias reservadas por la unión internacional de telecomunicaciones para el calentamiento en sistemas industriales, médicos y científicos son 915 MHz y 2,45 GHz [66].

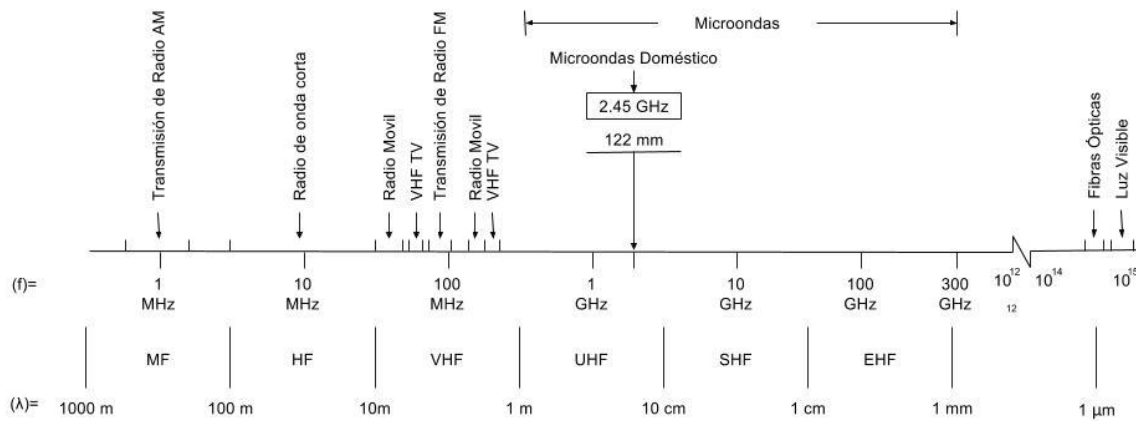


Figura 2.8 Espectro electromagnético.

En el área de los materiales, el procesamiento mediante microondas ha presentado diversas ventajas en comparación con los métodos convencionales en términos de las propiedades mecánicas, físicas y estructurales. Las microondas son utilizadas como una fuente de energía para elevar la temperatura de los materiales, logrando con ello aplicaciones en la sinterización, fundición, soldadura y recubrimientos, entre otros.

Los métodos convencionales de procesamiento involucran el calentamiento desde una superficie del material para una consecuente transferencia de calor hacia el interior mediante los fenómenos de conducción, convección y radiación, mientras el calentamiento por microondas actúa a nivel atómico dando lugar a un calentamiento volumétrico en el componente procesado. En el calentamiento por microondas la energía electromagnética se transforma en calor desde el núcleo o centro del material y se dispersa hacia la superficie. Las ventajas de este mecanismo de calentamiento son [67]:

- La absorción directa de las microondas provoca un calentamiento volumétrico mejorando las tasas de transferencia de calor, la reducción en el consumo energético y la disminución del tiempo de procesamiento.

- Las altas velocidades de calentamiento y altas velocidades de difusión mejoran las propiedades físicas y mecánicas de los materiales mediante la disminución de los defectos estructurales.
- El fenómeno del calentamiento volumétrico provee un calentamiento selectivo y uniforme, permitiendo una disminución en la temperatura de procesamiento, reduciendo gradientes térmicos, y minimizando la zona afectada térmicamente.

El calentamiento efectivo de los materiales a través de radiación microondas depende principalmente de las propiedades físicas de los materiales. Se pueden clasificar 3 tipos principales de materiales como se muestra en la figura 2.9. Las microondas no son absorbidas por los materiales transparentes y pasan a través de ellos, son pérdidas y por lo tanto no se produce un calentamiento. Los materiales opacos reflejan las microondas y provocan la formación de plasma lo que produce un calentamiento superficial, mientras los materiales absorbentes convierten la radiación de microondas en calor.

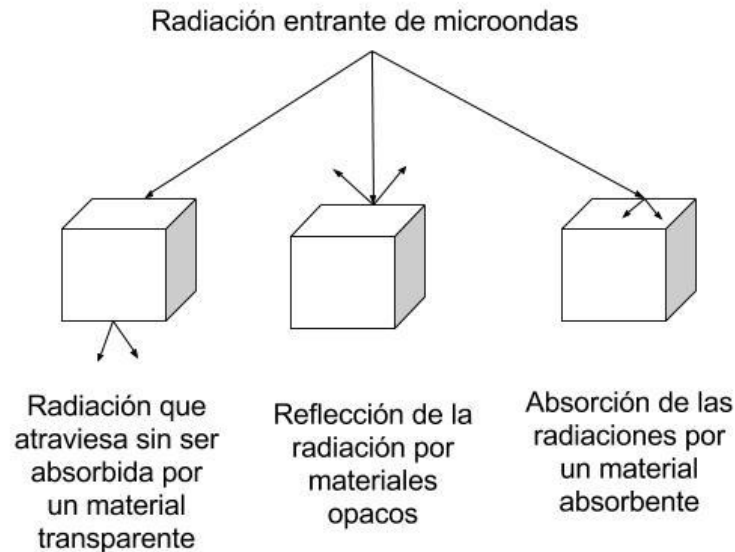


Figura 2.9 Tipos de interacción entre microondas y materiales.

Durante el proceso de calentamiento por microondas ciertos materiales presentan inestabilidades térmicas que pueden ocasionar que la temperatura no pueda ser

controlada dentro del material procesado. Durante un calentamiento convencional se obtienen microestructuras pobres sobre las superficies, mientras que en un calentamiento por microondas se obtienen estructuras pobres en los núcleos térmicos debido a la diferencia de temperatura entre el núcleo térmico y las áreas aledañas [68]. Estos gradientes pueden traer consigo agrietamiento dentro del material. Para solucionar este problema se ha desarrollado una técnica de calentamiento híbrido utilizando tanto el calentamiento convencional como el calentamiento por microondas. Los materiales con altas pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente son utilizados como una fuente de calor infrarroja y son llamados susceptores. Dichos materiales absorben energía fácilmente la cual es transferida al material a sinterizar mediante rutas convencionales. En la figura 2.10 se muestra una comparación del perfil de temperaturas entre el mecanismo convencional, el calentamiento por microondas y el calentamiento híbrido [69].

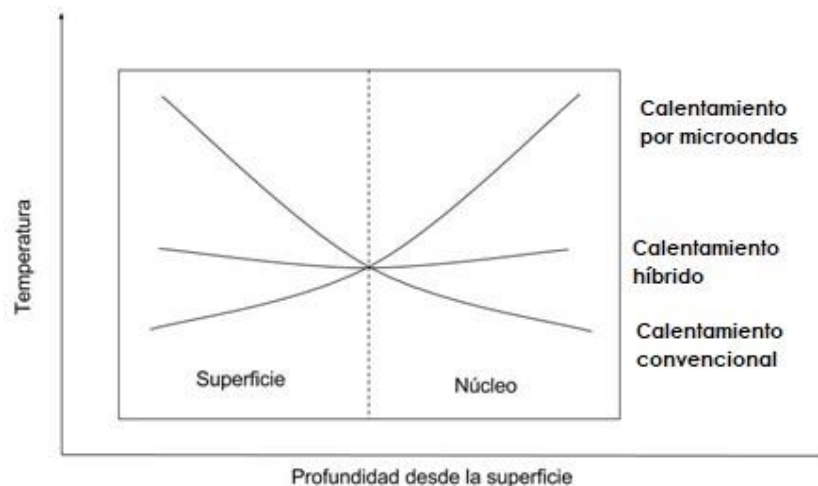


Figura 2.10 Perfil de profundidad contra temperatura para calentamiento convencional, microondas e híbrido.

La absorción de microondas en los materiales se debe a las propiedades de permisividad relativa y tangente de pérdidas representados por la ecuación 2.2 y ecuación 2.3.

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\varepsilon' - j\varepsilon'') = \varepsilon_0\varepsilon'(1 - j \tan \delta)$$

Ecuación 2.2

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

ε = constante dieléctrica del medio

ε_0 = constante dieléctrica en el espacio

ε' = constante dieléctrica en el medio

ε'' = permitividad eléctrica en el medio

j = polarizabilidad eléctrica

El factor de pérdidas dieléctricas define la habilidad de un material para transformar energía en calor, y la constante dieléctrica define la polarizabilidad del material. El incremento de la temperatura debida a la absorción de microondas está definido por la ecuación 2.4.

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |E|^2}{\rho C_p} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Las altas velocidades en el calentamiento por medio de microondas son influenciadas por una combinación del calor generado durante el proceso de polarización, conducción y las pérdidas de calor radioactivo del material. Las interacciones dieléctricas de los materiales son adicionalmente descritas por dos parámetros: el poder de disipación (P) y la profundidad de penetración (D) de las microondas. La uniformidad en los perfiles de calentamiento depende de estos factores. P está definido en la ecuación 2.5

$$P = \frac{1}{2} \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \cdot E^{-2} \cdot V \cdot e^{-2\alpha z} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde:

E = campo eléctrico a través de la superficie

V = volumen

$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$

z = distancia dentro del material

α = constante de atenuación

La uniformidad del calentamiento dentro del material depende de la profundidad de penetración en la cual el poder de incidencia es reducido a la mitad del valor inicial. La profundidad de penetración es expresada por la ecuación 2.6.

$$D = \frac{3\pi_0}{8.686 \cdot \pi \cdot \tan \delta \cdot \left(\frac{\epsilon'}{\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

La relación entre la profundidad de penetración en términos de la frecuencia es expresada por la ecuación 2.7.

$$D = \frac{C}{2 \cdot \pi \cdot f \sqrt{2\epsilon'} (\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Altos valores de $\tan \delta$ y de permitividad dieléctrica reducen la profundidad de penetración en una determinada longitud de onda. Mayores frecuencias y valores más grandes de propiedades dieléctricas producen un calentamiento superficial, mientras que bajas frecuencias y moderadas constantes dieléctricas producirán un calentamiento volumétrico uniforme.

La profundidad de superficie de los materiales, en relación con el procesamiento por microondas está definido como la profundidad en los materiales desde la superficie en donde el valor del ángulo de incidencia de energía de los microondas cae $1/e$ (36.8%) veces el valor superficial. Es un parámetro importante puesto que da un punto de vista del grosor superficial límite de los materiales a ser procesado mediante radiación electromagnética de manera eficiente. Este parámetro se conoce como profundidad de piel (*Skin Depth*).

Es posible incrementar la profundidad de piel de un material a una frecuencia particular mediante el cambio en los parámetros que dependen de la temperatura, por ejemplo, la resistividad y la permeabilidad magnética como es mostrado en la ecuación 2.8.

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_r \mu_o}}$$

Ecuación 2.8

Donde:

δ = Profundidad de piel [μm]

ρ = Resistividad [$\mu\Omega \text{ cm}$]

f = Frecuencia [GHz]

μ = Permeabilidad magnética [H/m]

μ_o = Permeabilidad absoluta [H/m]

μ_r = Permeabilidad relativa

2.2.2. Sistemas de microondas para calentamiento

Un horno de microondas está compuesto de tres elementos principales: 1) fuente de microondas, que es en donde se genera la radiación electromagnética; 2) líneas de transmisión que transmiten la radiación y, 3) cavidad resonante que es donde se realiza la interacción con la materia.

Los principios teóricos que gobiernan cada componente están basados en las ecuaciones de Maxwell (ecuación 2.9 y ecuación 2.10):

$$\nabla \times E = \frac{\partial B}{\partial t}; \nabla \cdot B = 0$$

Ecuación 2.9

$$\nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t} + J; \nabla \cdot D = \rho$$

Ecuación 2.10

Donde:

E = vector de flujo eléctrico

B = vector de densidad de flujo magnético

H = vector de campo magnético

J = vector de densidad de corriente

D = vector de densidad de flujo eléctrico

ρ = densidad de carga

Las ecuaciones de Maxwell describen leyes físicas relacionadas con el campo electromagnético y magnético. En base a ellas es posible diseñar un equipo de microondas eficiente.

Los sistemas de calentamiento de microondas están compuestos de diversas partes las cuales son descritas a continuación:

- 1) **Magnetrón:** En este dispositivo la energía eléctrica es transformada en radiación electromagnética. Consiste en un cilindro metálico en donde una serie de cavidades resonantes son colocadas radialmente y se comunican con una cavidad central mayor, la cual tiene un filamento de titanio. El cilindro actúa como ánodo y el filamento central como cátodo. El filamento, el cual está colocado al polo negativo de una fuente de corriente directa, se vuelve incandescente y emite electrones por efecto termiónico. El cilindro colocado al polo positivo atrae los electrones. Toda la instalación está localizada entre los polos de un electroimán como se muestra en la figura 2.11.

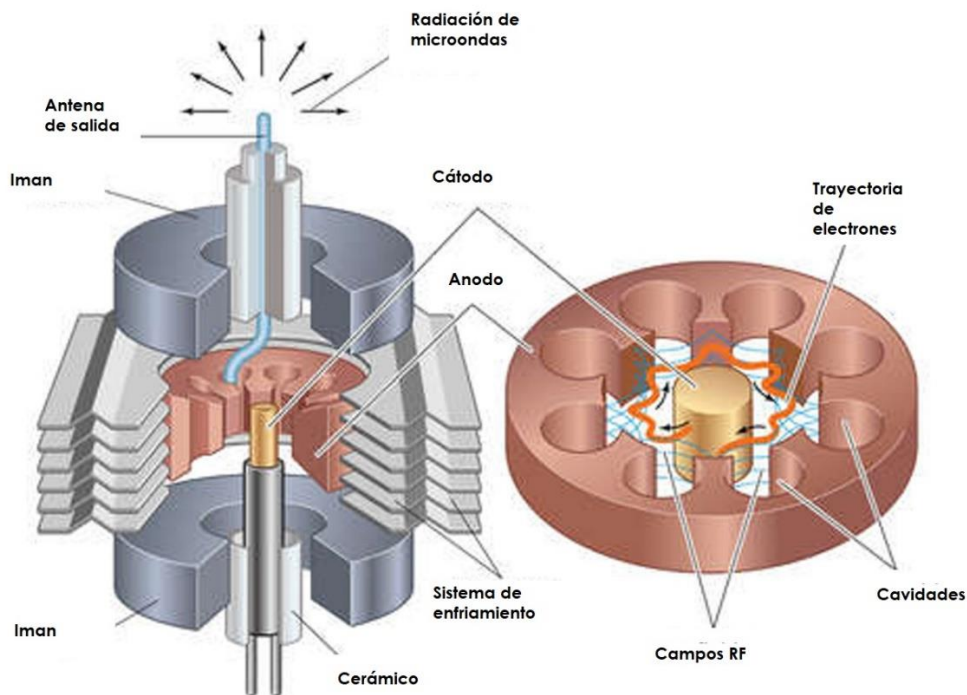


Figura 2.11 Esquema de un magnetrón.

El espacio abierto entre las cavidades y el cátodo es conocido como espacio de interacción. Aquí los campos eléctrico y magnético interactúan para ejercer una fuerza en los electrones. Ya que las cargas eléctricas producen un campo electromagnético alrededor, todos los electrones moviéndose en círculos entre las cavidades producen ondas electromagnéticas, en este caso microondas, perpendiculares a su propio desplazamiento y con una frecuencia que depende del tamaño de las cavidades.

La frecuencia utilizada para calentar es de 2.45 GHz, la cual corresponde con las frecuencias llamadas Industriales, científicas y médicas [70]. La potencia generada por el magnetrón puede ser controlada mediante el cambio de la amplitud de corriente del cátodo o la intensidad del campo eléctrico.

- 2) **Líneas de transmisión.** Mediante este elemento se transmite la radiación generada por la fuente hacia la cavidad principal. En sistemas de baja potencia, las líneas de transmisión son usualmente cables coaxiales. Sin embargo, en sistemas de alta frecuencia existe una pérdida sustancial de potencia por lo que es necesario líneas guía circulares o rectangulares.
- 3) **Cavidad.** En ella, la radiación incidente calienta los materiales. La distribución de temperatura es inerte a la distribución del campo eléctrico dentro de la cavidad, por lo que el diseño es un factor crítico para el procesamiento de materiales [71].

2.2.3. Sistemas de microondas para el procesamiento de materiales

Entre los equipos diseñados con aplicaciones científicas existen dos tipos: los sistemas multimodo y monomodo.

En los equipos multimodo la radiación originada en el magnetrón viaja a través de una línea guía, y justo antes de que la radiación llegue a la cavidad es reflejada mediante una barra metálica rotatoria llamada difusor de campo, como se observa en la figura 2.12. La radiación tiene gradientes temporales y espaciales debido a que viaja a través de las paredes de la cavidad y es reflejada entre ellas, resultando en diferentes modos de onda. Una mejor homogenización de las

microondas puede ser lograda mediante el uso de dos magnetrones. Las cavidades ocupan volúmenes muy grandes por lo que se requieren altas potencias (superiores a 1000 W), para poder calentar la muestra que es irradiada en todas las direcciones. Se ha demostrado que la energía de microondas es absorbida casi completamente por las paredes de la cavidad si no hay materiales presentes dentro de ella.

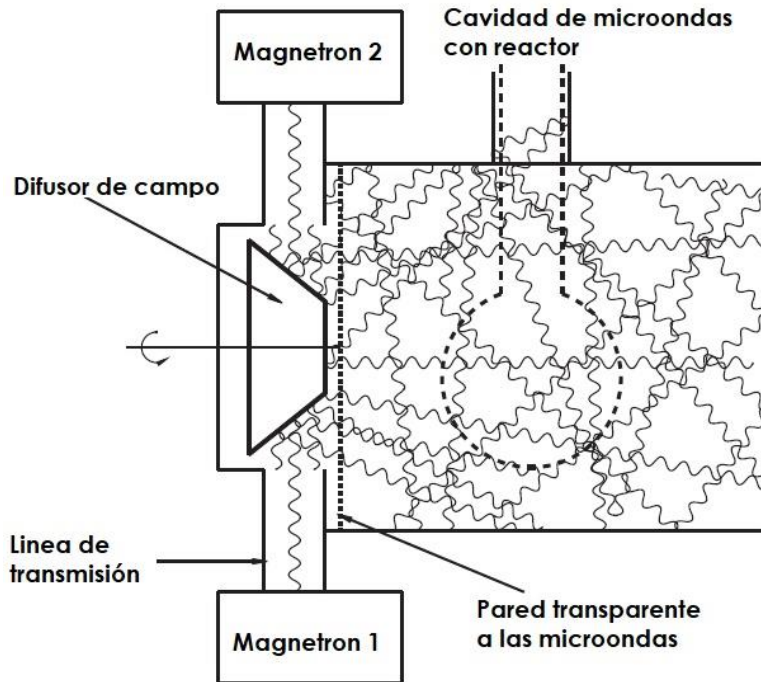


Figura 2.12 Microondas multimodo[72].

Algunos estudios pioneros en el procesamiento de materiales se han realizado en microondas comerciales adaptados [73]–[75], aunque se han desarrollado nuevos equipos que permiten el control de la presión, y control de temperatura mediante software específico. Trabajan con potencias cercanas o superiores a los 1000 W.

Los reactores monomodo tienen aplicaciones a pequeña escala debido a que tienen cavidades pequeñas y una línea de transmisión que selecciona una única onda. La línea de transmisión tiene dimensiones (sección transversal de 86x43 mm) que provocan que las ondas se reflejen de forma coaxial formando así una onda estacionaria de un solo modo [72]. Toda la radiación producida por el magnetron

es encerrada en un pequeño volumen de la guía y penetra a la muestra únicamente por un lado. La cavidad es colocada directamente en la guía en el máximo del plano del campo electromagnético. Con ello se aprovecha mejor la radiación permitiendo trabajar a potencias de 200 a 400 W manteniendo una mayor densidad de campo electromagnético. En este tipo de sistemas es posible controlar la potencia de irradiación mejorando la calidad de la experimentación, sin embargo, pequeños cambios en la ubicación de la muestra, el tamaño del reactor o el material del reactor producen alteraciones en la distribución del campo y cambian el comportamiento de acoplamiento de la energía de microondas [76], [77].

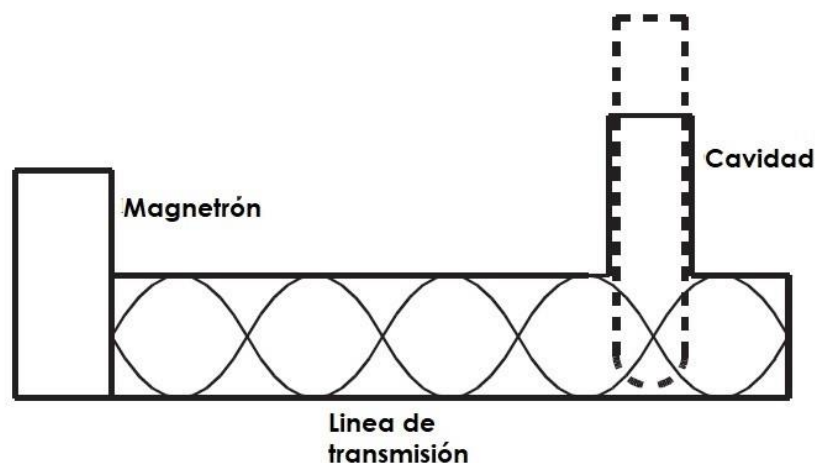


Figura 2.13 Esquema de un microondas monomodo [72].

2.2.4. Mecanismos de calentamiento por microondas

Uno de los parámetros más importantes del procesamiento por microondas, es la capacidad de absorción de los materiales y su calentamiento. La baja frecuencia utilizada en el procesamiento de los materiales (2.45 GHz), produce que el calentamiento inicial sea muy difícil de controlar. Otro factor muy importante que involucra inestabilidades térmicas debido al cambio de propiedades, como la constante dieléctrica. La variación de las propiedades dieléctricas en función de la temperatura, se pueden traducir en un pobre control de la temperatura y un sobrecalentamiento de las muestras.

Los gradientes de la temperatura durante el calentamiento pueden producir agrietamientos y una distribución no homogénea de las propiedades físicas finales como la densidad o dureza. Algunos aislantes o recubrimientos pueden ser utilizados para evitar la presencia de dichos gradientes, sin embargo, pueden disminuir el control de la temperatura.

Cuando un cerámico sobrepasa la temperatura de Curie, T_c , la constante dieléctrica exhibe un cambio abrupto, mientras que, por debajo de T_c , la mayoría de los cerámicos son pobres absorbedores de energía electromagnética. No se ha encontrado una relación matemática que relacione la temperatura con las propiedades dieléctricas fundamentales del material, por lo que es necesario medirlas experimentalmente [74], [78].

Cuando se procesan por microondas muestras grandes o complejas se pueden presentar algunos problemas: a menos que exista un calentamiento uniforme, se pueden presentar puntos calientes o "hot-pots" dentro del material, los cuales, absorben radiación electromagnética antes que el resto del material. Como consecuencia, se pueden producir fracturas o curvaturas. Para disminuir este fenómeno se puede usar una fuente de calentamiento externa, conocido como susceptor, junto con un campo electromagnético.

Mediante el calentamiento híbrido, se combina el calentamiento debido a las microondas y la transferencia de calor proveniente del susceptor que rodea a las muestras durante el procesamiento [79]. Las microondas son absorbidas por el susceptor, que posee mayores pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente, mientras las microondas se propagan a través del material con menores pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente. El calor y la energía son entonces transferidos del material absorbente al material transparente por radiación. Una vez que el material transparente se haya calentado lo suficiente y alcanzado su T_c , cambiará su constante dieléctrica y será capaz de absorber energía de microondas y calentarse por sí mismo.

El calentamiento híbrido, puede ser empleado para sinterizar materiales y producir reacciones químicas [79]–[81]. En los procesos de sinterización, la dirección de flujo

de calor, en la muestra a ser sinterizada, ocurre en dos direcciones: desde la superficie al núcleo, debido al efecto del susceptor y desde el núcleo hacia la superficie debido a las microondas, una vez que el material sea capaz de absorber radiación. Una representación del calentamiento bidireccional es mostrada en la figura 2.14.

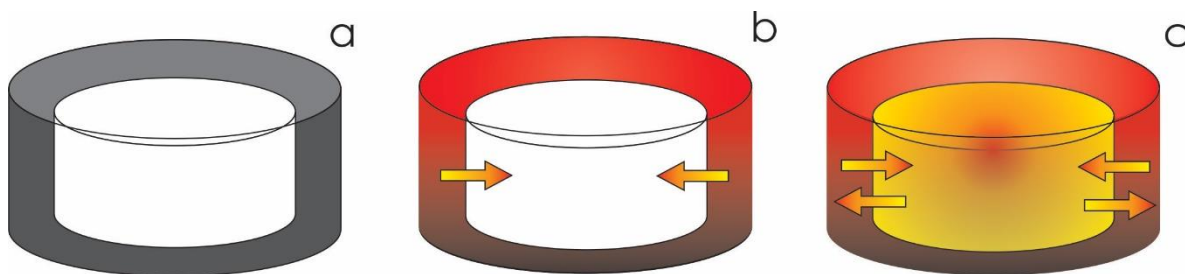


Figura 2.14 Secuencia de calentamiento híbrido mediante aplicación de microondas.

a) Susceptor (negro) y muestra (blanco) antes de la exposición a las microondas.
b) Susceptor calentándose debido a las microondas y calentado a la muestra por radiación, c) Muestra absorbiendo microondas y calentándose por sí mismo. El calentamiento ocurre en ambas direcciones.

2.2.5. Materiales ferroeléctricos procesados por microondas

La energía de microondas se ha utilizado como un medio para el procesamiento de materiales ferroeléctricos. Raizada et al. [82], investigaron por primera vez el uso de grafito como susceptor durante la síntesis en estado sólido de niobatos y titanatos. Mientras que Feizpour et al. [83], sintetizó el sistema piezoeléctrico $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ mediante un microondas multimodo utilizando SiC como susceptor logrando obtener estructura de tipo perovskita a 550°C sin la presencia de fases secundarias.

Siguiendo las rutas de química suave como sol-gel, las microondas se han utilizado para la síntesis de PZT [84], [85]. Mientras que en piezoeléctricos libres de plomo, se han obtenido estructuras de perovskita en compuestos basados en KNN [56].

La síntesis hidrotérmal consiste en el crecimiento de monocristales a partir de una solución acuosa dentro de un autoclave, aplicando diferentes condiciones de presión y temperatura. Esta técnica de síntesis puede auxiliarse mediante microondas. Se ha publicado que a una temperatura de 200°C y presiones cercanas a los 10 bares es posible sintetizar monocristales de KNN [86]–[88] con propiedades similares a la ruta convencional.

Con respecto a la sinterización de compuestos piezoeléctricos utilizando microondas existen muy pocos estudios. Reza et al. [89] obtuvieron densidades del 99% utilizando un microondas multimodo en la sinterización de KNN modificado con SrTiO₃ sin formación de fases secundarias. Fazepour et al. [83], obtuvo KNN con densidades de 93% utilizando SiC como suscepto durante la sinterización por microondas, sin embargo, las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas son de 85 pC/N con una polarización remanente de 18 μC/cm², relativamente bajas para un piezoeléctrico funcional.

Otros sistemas piezoeléctricos sinterizados por microondas son los PZT, donde se mejora la constante dieléctrica a 1600°C, en comparación con el procesamiento convencional [90]. Además del BaTiO₃ donde se obtienen densidades superiores al 90% [91].

2.3. Referencias

- [1] M. Keshavarzi, H. Rahmani, A. Nemati, and M. Hashemi, "Conventional and two step sintering of PZT-PCN ceramics," *Appl. Phys. A*, vol. 124, no. 2, p. 145, Feb. 2018.
- [2] D. Brzezińska *et al.*, "The magnetic and electric properties of PZT-PFW-PFN ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 737, pp. 299–307, Mar. 2018.
- [3] W. Ji *et al.*, "Facile preparation and performance of novel high-T C $x\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ piezoceramics," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 3, pp. 289–296, Mar. 2018.
- [4] G. Wang, W. Xu, S. Gao, B. Yang, and G. Lu, "An energy harvesting type ultrasonic motor," *Ultrasonics*, vol. 75, pp. 22–27, 2017.
- [5] L. Guo and Q. Lu, "Potentials of piezoelectric and thermoelectric technologies for harvesting energy from pavements," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, pp. 761–773, 2017.
- [6] Z. Yang and J. Zu, "Comparison of PZN-PT, PMN-PT single crystals and PZT ceramic for vibration energy harvesting," *Energy Convers. Manag.*, vol. 122, pp. 321–329, 2016.
- [7] F. Casset *et al.*, "Low voltage actuated plate for haptic applications with PZT thin-film," in *2013 Transducers and Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, TRANSDUCERS and EUROSENSORS 2013*, 2013, pp. 2733–2736.
- [8] I. T. Seo *et al.*, "Multilayer piezoelectric haptic actuator with CuO-modified PZT-PZNN ceramics," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 238, pp. 71–79, 2016.
- [9] L. Eyraud, P. Eyraud, S. Rey, and M. Troccaz, "Elaboration process and study of Nb-Ni substituted PZT ceramics with high d_{33} and epsilon r coefficients," in *ISAF '92: Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1992, pp. 533–536.
- [10] E. F. Alberta and A. S. Bhalla, "Piezoelectric and dielectric properties of

- transparent $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}(1-x-y)\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ ceramics prepared by hot isostatic pressing," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 987–995, 2001.
- [11] Z. Li, L. Zhang, and X. Yao, "Dielectric, pyroelectric and piezoelectric properties in $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system near morphotropic phase boundary," *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ J. Chinese Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 3, 2000.
- [12] C.-W. Ahn *et al.*, "Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of ZnO-Added $0.41\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.36PbTiO_3 - 0.23PbZrO_3 Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 1, No. 9A, pp. 5676–5680, Sep. 2003.
- [13] S. Mahajan, C. Prakash, and O. P. Thakur, "Piezoelectric properties of $0.5(\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.32}\text{Ti}_{0.68})\text{O}_3$ ceramics prepared by solid state reaction and mechanochemical activation-assisted method," *J. Alloys Compd.*, vol. 471, no. 1–2, 2009.
- [14] C. H. Nam *et al.*, "Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ - $0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 10, pp. 3442–3448, 2011.
- [15] T.-G. Lee *et al.*, "Relation between structure and piezoelectric properties of $(1-x-y)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ - $y\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics near triple point composition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 16, pp. 4049–4057, Dec. 2016.
- [16] L. H. Mason, J. P. Harp, and D. Y. Han, "Pb neurotoxicity: Neuropsychological effects of lead toxicity," *BioMed Research International*, vol. 2014, 2014.
- [17] K. A. C. De Schamphelaere, C. Nys, and C. R. Janssen, "Toxicity of lead (Pb) to freshwater green algae: Development and validation of a bioavailability model and inter-species sensitivity comparison," *Aquat. Toxicol.*, vol. 155, pp. 348–359, 2014.
- [18] H. Du, S. Qu, J. Che, Z. Liu, X. Wei, and Z. Pei, "The effect of composition on microstructure and properties of PNW-PMS-PZT ceramics for high-power piezoelectric transformer," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 393, no. 1–2, pp. 36–41, Feb. 2005.

- [19] M. F. Rahman and L. Miglioli, "Fabrication and Characterization of Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films by Sol–Gel Technique," *Int. J. Nanosci.*, vol. 15, no. 03, p. 1640002, 2016.
- [20] *Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*. 2011.
- [21] T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma, "Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 5, pp. 3787–3801, May 2008.
- [22] T. Takenaka, "Bismuth-based Piezoelectric Ceramics," in *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 103–130.
- [23] H. Zheng *et al.*, "Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures," *Science (80-.)*, vol. 303, no. 5658, 2004.
- [24] K.-I. Park *et al.*, "Piezoelectric BaTiO₃ Thin Film Nanogenerator on Plastic Substrates," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 4939–4943, Dec. 2010.
- [25] H. Zhang, P. Xu, E. Patterson, J. Zang, S. Jiang, and J. Roodel, "Preparation and enhanced electrical properties of grain-oriented (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based lead-free incipient piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 9, pp. 2501–2512, 2015.
- [26] H. E. Mgbemere, T. T. Akano, and G. A. Schneider, "Effect of bismuth titanate on the properties of potassium sodium niobate-based ceramics," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 5, no. 1, pp. 49–55, Mar. 2017.
- [27] T. R. Shrout and S. J. Zhang, "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?," *J. Electroceramics*, vol. 19, no. 1, pp. 113–126, Oct. 2007.
- [28] I. Coondoo, N. Panwar, and A. Kholkin, "Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 03, no. 02, p. 1330002, Apr. 2013.
- [29] E. Aksel and J. L. Jones, "Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators," *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 1935–1954, Mar. 2010.

- [30] D. Damjanovic, N. Klein, J. Li, and V. Porokhonsky, "What can be expected from lead free piezoelectric materials?," *Funct. Mater. Lett.*, vol. 03, no. 01, pp. 5–13, Mar. 2010.
- [31] B. T. Matthias, "New Ferroelectric Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 75, no. 11, pp. 1771–1771, 1949.
- [32] B. Matthias and J. Remeika, "Dielectric properties of sodium and potassium niobates," *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 5, pp. 727–729, 1951.
- [33] R. D. Golding, R. H. Dungan, and B. Ohnysty, "Spontaneous polarization of some (Na,K)NbO₃ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 2–3, Sep. 1962.
- [34] G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky, "Dielectric properties and phase transitions of NaNbO₃ and (Na,K)NbO₃," *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 3, pp. 581–588, 1954.
- [35] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "(Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃–LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics," 2005.
- [36] S. Tashiro and K. Nagata, "Influence of Mixing Condition and Nonstoichiometry on Piezoelectric Properties of (K, Na, Pb)NbO₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 9B, pp. 6711–6715, Sep. 2004.
- [37] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, and S. Hirano, "Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na) (Nb,Ta) O₃ Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 5, pp. 1190–1196, 2005.
- [38] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, "Sintering and Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics with Newly Developed Sintering Aid," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 1A, pp. 258–263, Jan. 2005.
- [39] N. Kumada, T. Kyoda, Y. Yonesaki, T. Takei, and N. Kinomura, "Preparation of KNbO₃ by hydrothermal reaction," *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 10, pp. 1856–1862, Oct. 2007.

- [40] P. Vlazan, M. Stoia, M. Poienar, and P. Sfirloaga, "Phase transition behaviour and physicochemical properties of KNbO₃ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 5963–5967, Jun. 2017.
- [41] L. Chao, Y. Hou, M. Zheng, Y. Yue, and M. Zhu, "Macroscopic ferroelectricity and piezoelectricity in nanostructured NaNbO₃ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 12, p. 122901, Mar. 2017.
- [42] H. Shimizu *et al.*, "Lead-free antiferroelectric: xCaZrO₃-(1-x)NaNbO₃ system (0 ≤ x ≤ 0.10)," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 23, pp. 10763–10772, Jun. 2015.
- [43] M. Chandrasekhar and P. Kumar, "Synthesis and characterizations of BNT–BT–KNN ceramics for energy storage applications," *Phase Transitions*, vol. 89, no. 9, pp. 944–957, Sep. 2016.
- [44] F. Rubio Marcos and Fernando, "Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃:relación entre la estructura y las propiedades eléctricas," Universidad Autónoma de Madrid, 2009.
- [45] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. L. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, vol. 41. London ;New York: Academic Press, 1971.
- [46] B. Liu *et al.*, "Enhanced piezoelectric properties and temperature-insensitive strain behavior of <001> -textured KNN-based ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 11, pp. 8004–8009, Aug. 2017.
- [47] D. Pan *et al.*, "Composition induced rhombohedral-tetragonal phase boundary and high piezoelectric activity in (K_{0.48},Na_{0.52}) (Nb_(1-x)Sb_x)O₃ - 0.05Ca_{0.2} (Bi_{0.5},Na_{0.5})_{0.8Z}," *Solid State Commun.*, vol. 259, pp. 29–33, Jun. 2017.
- [48] L. Jiang *et al.*, "Phase structure and enhanced piezoelectric properties in (1-x)(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃-x(Bi_{0.5}Na_{0.42}Li_{0.08})_{0.9}Sr_{0.1}ZrO₃ lead-free," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 2100–2106, Feb. 2017.
- [49] Z. Tan, J. Xing, B. Wu, J. Wu, J. Zhu, and D. Xiao, "Novel rhombohedral and tetragonal phase boundary with high T C in alkali niobate ceramics," *J. Mater.*

- Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 17, pp. 12851–12857, Sep. 2017.
- [50] L. Jiang *et al.*, "Enhanced electrical properties and good thermal stability in $K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-LiNbO_3-BiAlO_3$ lead-free piezoceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 8500–8509, Jun. 2017.
- [51] F. Li *et al.*, "Investigation of new lead free $(1-x)KNNS-xBKZH$ piezo-ceramics with R–O–T phase boundary," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 8803–8809, Jun. 2017.
- [52] B. Malic, D. Jenko, J. Holc, M. Hrovat, and M. Kosec, "Synthesis of Sodium Potassium Niobate: A Diffusion Couples Study," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 6, pp. 1916–1922, Jun. 2008.
- [53] J. Hreščak *et al.*, "Donor doping of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics with strontium and its implications to grain size, phase composition and crystal structure," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 5, pp. 2073–2082, May 2017.
- [54] J. Hreščak, A. Bencan, T. Rojac, and B. Malič, "The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3065–3075, Dec. 2013.
- [55] M. J. Hoffmann *et al.*, "Influence of the A/B Stoichiometry on Defect Structure, Sintering, and Microstructure in Undoped and Cu-Doped KNN," in *Lead-Free Piezoelectrics*, New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 209–251.
- [56] G. H. Khorrami, M. Mousavi, and M. Dowran, "Structural and optical properties of KNN nanoparticles synthesized by a sol–gel combustion method," *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 31, no. 15, p. 1750175, May 2017.
- [57] R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models," in *Sintering Key Papers*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, pp. 55–67.
- [58] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, and J. F. F. Fernandez, "Sintering and properties of lead-free $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4125–4129, Jan. 2007.

- [59] F. Rubio-Marcos, J. J. J. Romero, M. S. S. Martín-Gonzalez, and J. F. F. Fernández, "Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 13, pp. 2763–2771, Oct. 2010.
- [60] Y. Huan *et al.*, "Defect engineering of high-performance potassium sodium niobate piezoelectric ceramics sintered in reducing atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 5, pp. 2024–2033, May 2017.
- [61] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein, E. Hollenstein, and N. Setter, "Compositional Inhomogeneity in Li- and Ta-Modified (K, Na)NbO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 11, pp. 3485–3489, Nov. 2007.
- [62] A. J. Paula, R. Parra, M. A. Zaghete, and J. A. Varela, "Study on the K₃Li₂Nb₅O₁₅ formation during the production of (Na_{0.5}K_{0.5})(1-x)LixNbO₃ lead-free piezoceramics at the morphotropic phase boundary," *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 39–40, pp. 1587–1590, Oct. 2009.
- [63] C. K. I. Tan, Y. Jiang, D. C. C. Tan, K. Yao, and T. Sritharan, "Reaction Kinetics for Lead-Free 0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.06LiNbO₃ Ceramic Synthesis with Ultrasonic Irradiation," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. S1, pp. E43–E48, Jan. 2015.
- [64] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. G. Navarro-Rojero, and J. F. Fernandez, "Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 14, pp. 3045–3052, 2009.
- [65] Z. Fu *et al.*, "Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12893–12897, Oct. 2017.
- [66] R. J. Lauf, D. W. Bible, A. C. Johnson, and C. A. Everleigh, "Two to 18 GHz broadband microwave heating systems," *Microw. J.*, vol. 36, no. 11, pp. 24–30, Nov. 1993.
- [67] C. Leonelli, P. Veronesi, L. Denti, A. Gatto, and L. Iuliano, "Microwave assisted

- sintering of green metal parts," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 205, no. 1–3, pp. 489–496, Aug. 2008.
- [68] M. S. Spatz, D. J. Skamser, and D. L. Johnson, "Thermal Stability of Ceramic Materials in Microwave Heating," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 4, pp. 1041–1048, Apr. 1995.
- [69] S. Singh, D. Gupta, V. Jain, and A. K. Sharma, "Microwave Processing of Materials and Applications in Manufacturing Industries: A Review," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–29, Jan. 2015.
- [70] "ITU Publications." [Online]. Available: <https://www.itu.int/en/publications/Pages/default.aspx>. [Accessed: 30-May-2018].
- [71] Á. Presenda Barrera, "Advanced ceramic materials for dental applications sintered by microwave heating," Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2016.
- [72] M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied, and W. Lautenschläger, "Microwave-Assisted Chemical Reactions," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 26, no. 12, pp. 1207–1216, Dec. 2003.
- [73] R. Roy, D. Agrawal, J. Cheng, and S. Gedevarishvili, "Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field," *Nature*, vol. 399, no. 6737, pp. 668–670, Jun. 1999.
- [74] J. D. Katz, "Microwave Sintering of Ceramics," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 1, pp. 153–170, Aug. 1992.
- [75] A. Upadhyaya, S. K. Tiwari, and P. Mishra, "Microwave sintering of W–Ni–Fe alloy," *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 1, pp. 5–8, Jan. 2007.
- [76] A. Borrell *et al.*, *Microwave Technique: A Powerful Tool for Sintering Ceramic Materials*, vol. 10, no. 1. 2014, pp. 32–35.
- [77] A. Borrell, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, P. J. Plaza-González, B. García-Baños, and S. García-Nieto, "Adaptive microwave system for optimum new

- material sintering," *2013 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (MTT)*. pp. 1–4, 2013.
- [78] D. E. Clark, *Microwave solutions for ceramic engineers*. American Ceramic Society, 2005.
- [79] Z. Huang, M. Gotoh, and Y. Hirose, "Improving sinterability of ceramics using hybrid microwave heating," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 5, pp. 2446–2452, Mar. 2009.
- [80] J. Binner, K. Annapoorani, A. Paul, I. Santacruz, and B. Vaidhyanathan, "Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 5, pp. 973–977, Jan. 2008.
- [81] L. H. Yang, C. Dong, and J. Guo, "Hybrid microwave synthesis and characterization of the compounds in the Li–Ti–O system," *J. Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 575–580, Jan. 2008.
- [82] B. Vaidhyanathan, P. Raizada, and K. J. Rao, "Microwave assisted fast solid state synthesis of niobates and titanates," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, no. 24, pp. 2022–2025, 1997.
- [83] M. Feizpour, H. Barzegar Bafrooei, R. Hayati, and T. Ebadzadeh, "Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 871–877, Jan. 2014.
- [84] K. Raju and P. Venugopal Reddy, "Synthesis and characterization of microwave processed PZT material," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 31–35, Jan. 2010.
- [85] A. Bhaskar, T. H. Chang, H. Y. Chang, and S. Y. Cheng, "Low-temperature crystallization of sol–gel-derived lead zirconate titanate thin films using 2.45 GHz microwaves," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 5, pp. 2891–2896, Jan. 2007.
- [86] J. C. Fariñas *et al.*, "Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Dec. 2017.
- [87] Y. Zhou, J. Yu, M. Guo, and M. Zhang, "Microwave Hydrothermal Synthesis and

- Piezoelectric Properties Investigation of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Lead-Free Ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 404, no. 1, pp. 69–75, Oct. 2010.
- [88] R. López-Juárez, R. Castañeda-Guzmán, and M. E. Villafuerte-Castrejón, "Fast synthesis of $NaNbO_3$ and $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ by microwave hydrothermal method," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9, pp. 14757–14764, Nov. 2014.
- [89] M. R. Bafandeh, R. Gharakhani, M. H. Abbasi, A. Saidi, J.-S. Lee, and H.-S. Han, "Improvement of piezoelectric and ferroelectric properties in $(K,Na)NbO_3$ -based ceramics via microwave sintering," *J. Electroceramics*, vol. 33, no. 1–2, pp. 128–133, Oct. 2014.
- [90] P. K. Sharma, Z. Ounaies, V. V. K. Varadan, and V. V. K. Varadan, "Dielectric and piezoelectric properties of microwave sintered PZT," *Smart Mater. Struct.*, vol. 10, no. 5, pp. 878–883, Oct. 2001.
- [91] C. Y. Fang, C. A. Randal, M. T. Lanagan, and D. K. Agrawal, "Microwave processing of electroceramic materials and devices," *J. Electroceramics*, vol. 22, no. 1–3, pp. 125–130, Feb. 2009.

Capítulo 3. Materiales y métodos experimentales

3.1. Metodología

El procesamiento de los polvos cerámicos se llevó a cabo mediante la síntesis en estado sólido, comúnmente conocida como método cerámico. Esta ruta es utilizada en la preparación de piezocerámicos debido a su fácil implementación industrial y de bajos costos de producción [1]. Durante la reacción en estado sólido, los carbonatos se descomponen en óxidos cuando son sometidos al tratamiento de calcinación o síntesis a alta temperatura, provocando un fenómeno de difusión entre los óxidos del compuesto.

En la tabla 3.1 se muestran los compuestos piezoeléctricos sintetizados en este trabajo. Se ha demostrado que el sistema KNN posee relativamente altas propiedades piezoeléctricas [2]–[4], mientras que el sistema KNLNTS, desarrollado por Saito *et al.* [5], ha sido un acontecimiento relevante en el desarrollo de cerámicas libres de plomo, debido a las altas propiedades que posee. Ambos sistemas poseen estructura de tipo perovskita.

Tabla 3.1 Compuestos piezoeléctricos sintetizados.

| Compuesto | PM (g/mol) | Acrónimo | Estructura |
|--|---------------|----------|------------|
| $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ | 171.92 | KNN | Perovskita |
| $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ | 247.17 | KNLNTS | Perovskita |

La síntesis y sinterización de los compuestos piezoeléctricos obtenidos mediante la ruta en estado sólido involucra una serie de pasos, los cuales son mostrados en la figura 3.1.

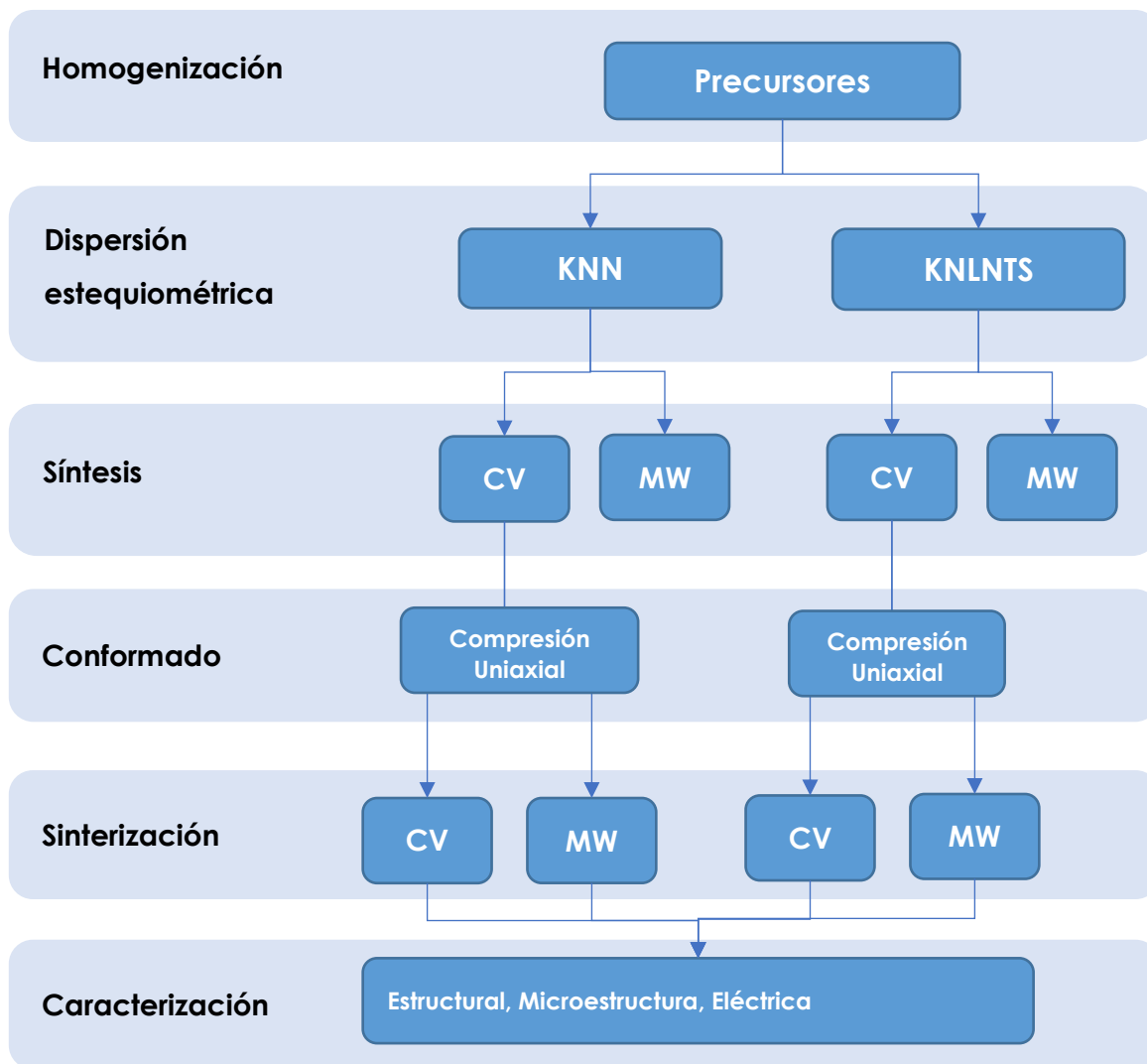


Figura 3.1 Proceso de síntesis y sinterización: CV Convencional, MW Microondas.

3.1.1. Homogenización

Los precursores que se han utilizado en la síntesis de los compuestos KNN y KNLNTS son mostrados en la tabla 3.2. Las materias primas utilizadas fueron reactivos de alta pureza.

Tabla 3.2 Precursores utilizados durante la síntesis de materiales basados en KNN.

| Precursor | Marca comercial | Peso molecular (g/mol) | d_{50} (μm) | Pureza (%) | Sistema |
|--------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------|------------|-------------|
| Nb_2O_5 | Sigma Aldrich | 265.81 | 41.26 | 99.99 | KNN, KNLNTS |
| Ta_2O_5 | Sigma Aldrich | 441.89 | 2.59 | 99.00 | KNLNTS |
| Sb_2O_5 | Alfa Aesar | 323.52 | 25.20 | 99.998 | KNLNTS |
| Na_2CO_3 | Panreac M & E. | 441.89 | 236.08 | 99.50 | KNN, KNLNTS |
| K_2CO_3 | Fisher Scientific | 138.21 | 39.26 | 99.00 | KNN, KNLNTS |
| Li_2CO_3 | Panreac M & E. | 73.89 | 101.27 | 99.50 | KNLNTS |

La distribución inicial de tamaño de partícula de los precursores se observa en la figura 3.2. Es posible apreciar una distribución no uniforme entre los reactivos. Para homogenizar el tamaño de partícula, los precursores fueron sometidos a un proceso de molienda de forma individual. Se utilizó un molino planetario con bolas de circonita (ZrO_2) estabilizada con Ytria (Y_2O_3) de 1 mm de diámetro, YZT. Para los carbonatos y óxidos se utilizó etanol absoluto como medio, ya que los carbonatos son altamente higroscópicos. Posterior a la molienda, los polvos fueron secados en estufa a 100°C durante 24 horas y tamizadas por una malla de $60\ \mu\text{m}$. Los compuestos alcalinos fueron etiquetados y almacenados en un desecador para evitar la absorción de humedad ambiental.

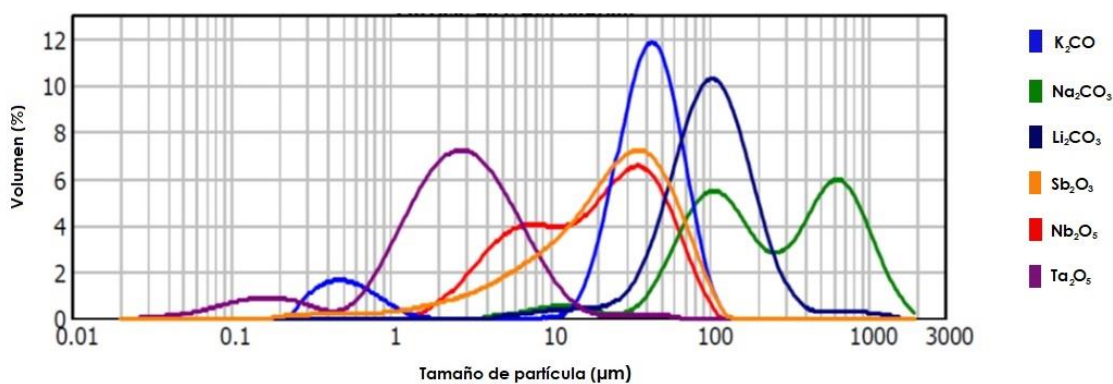


Figura 3.2 Distribución de tamaño de partícula de los precursores.

En la figura 3.3 se muestran las distribuciones de partícula para los precursores y los carbonatos después de la molienda y tamizado. La etapa de molienda, produce tamaños de partícula entre 2 y 10 μm .

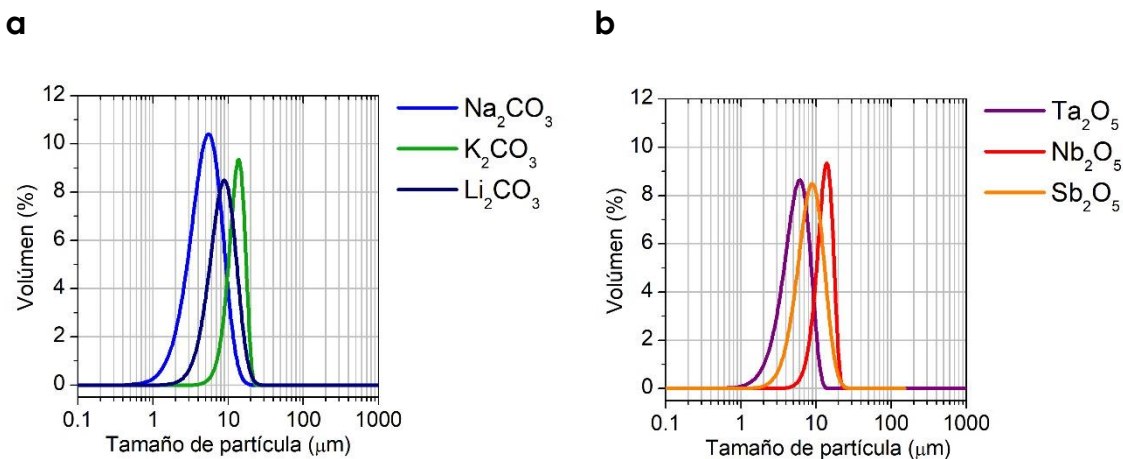


Figura 3.3 Distribución de tamaño de partícula de precursores posteriores al tratamiento de molienda: a. Carbonatos b. Óxidos.

El porcentaje de agua atmosférica absorbida por los carbonatos fue calculado mediante el control de pérdida de peso. En la tabla 3.3 se muestra el porcentaje de absorción de humedad de los reactivos al ser sometidos a 110°C durante 5 minutos.

Tabla 3.3 Absorción de humedad de precursores

| Reactivo | Absorción de humedad (%) |
|--------------------------|--------------------------|
| Nb_2O_5 | 0.174 |
| Ta_2O_5 | 0.001 |
| Sb_2O_5 | 0.328 |
| Na_2CO_3 | 0.530 |
| K_2CO_3 | 0.508 |
| Li_2CO_3 | 0.192 |

3.1.2. Dispersión estequiométrica

En función de cada compuesto, KNN y KNLNTS, los precursores se pesaron de acuerdo con cada reacción de formación. La tabla 3.4 muestra el porcentaje de reactivos utilizado para la síntesis de cada compuesto. Posteriormente, cada

mezcla fue dispersada en molienda por atrición, utilizando bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 durante 3 horas, utilizando etanol como medio. La mezcla de polvos fue secada en estufa a $100^\circ C$ durante 24 horas. Finalmente, los polvos fueron tamizados por una malla de acero de 0.1 mm.

Tabla 3.4 Porcentaje de reactivos para la síntesis de KNN y KNLNTS.

| Reactivo | KNN | KNLNTS |
|-----------------|------------------|------------------|
| | % en peso | % en peso |
| K_2CO_3 | 17.815 | 11.2942 |
| Na_2CO_3 | 13.6604 | 10.2349 |
| Li_2CO_3 | 0 | 0.54879 |
| Ta_2O_5 | 0 | 70.5822 |
| Nb_2O_5 | 68.5247 | 4.93667 |
| Sb_2O_5 | 0 | 2.4033 |

La mezcla de polvos de los compuestos KNN y KNLNTS fue caracterizada mediante análisis termogravimétrico (TG) y por difracción de Rayos X.

3.1.3. Obtención de polvos a partir de precursores

Método convencional

Para estudiar la influencia de la temperatura durante el proceso de formación de perovskita en ambos sistemas KNN y KNLNTS por el método convencional, se realizaron diferentes ciclos de calcinación a diferentes temperaturas, 700, 750, 800 y $850^\circ C$, durante 2 horas a la máxima temperatura. Estas temperaturas fueron seleccionadas en base al análisis termogravimétrico y térmico diferencial de la mezcla de precursores. Los resultados, que serán discutidos en los capítulos 4 y 5, muestran que por encima de $850^\circ C$ las reacciones de síntesis han finalizado.

La velocidad de calentamiento fue de $3^\circ C/min$ y enfriamiento libre [6]. Las rampas de calentamiento son mostradas en la figura 3.4. Para ello, se ha utilizado un horno eléctrico Thermolyne 46100 de Thermo-Fisher Scientific. Los polvos secos obtenidos a partir de los precursores fueron colocados sobre crisoles de alúmina y cubiertos para evitar posible contaminación. Los polvos calcinados fueron analizados estructuralmente por medio de DRX, FESEM y EDS.

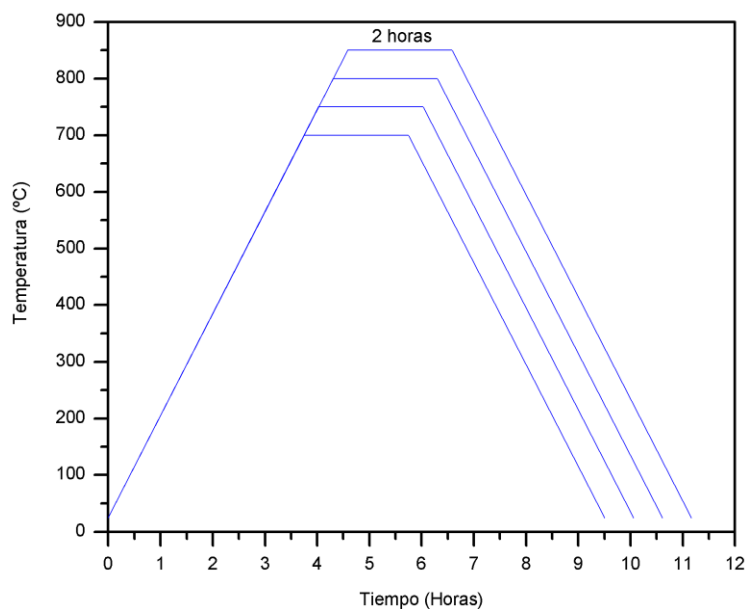


Figura 3.4 Rampas de calcinación de KNN por el método convencional.

Método no-convencional: microondas

La obtención de los polvos calcinados por microondas se realizó en el equipo descrito en la sección 3.2. Se utilizaron diversas temperaturas de calcinación: 650, 700, 750 y 800°C durante 10 minutos para ambos sistemas KNN y KNLNTS. Este intervalo de temperaturas fue seleccionado en base a los análisis termogravimétrico y térmico diferencial discutidos en capítulos posteriores. Adicionalmente, las muestras fueron calcinadas durante 10, 20 y 30 minutos a 800°C para estudiar la influencia del tiempo a esta temperatura durante la formación de perovskita. La velocidad de calentamiento promedio fue de 30°C/min. En la figura 3.5 se muestran los perfiles de calcinación por microondas.

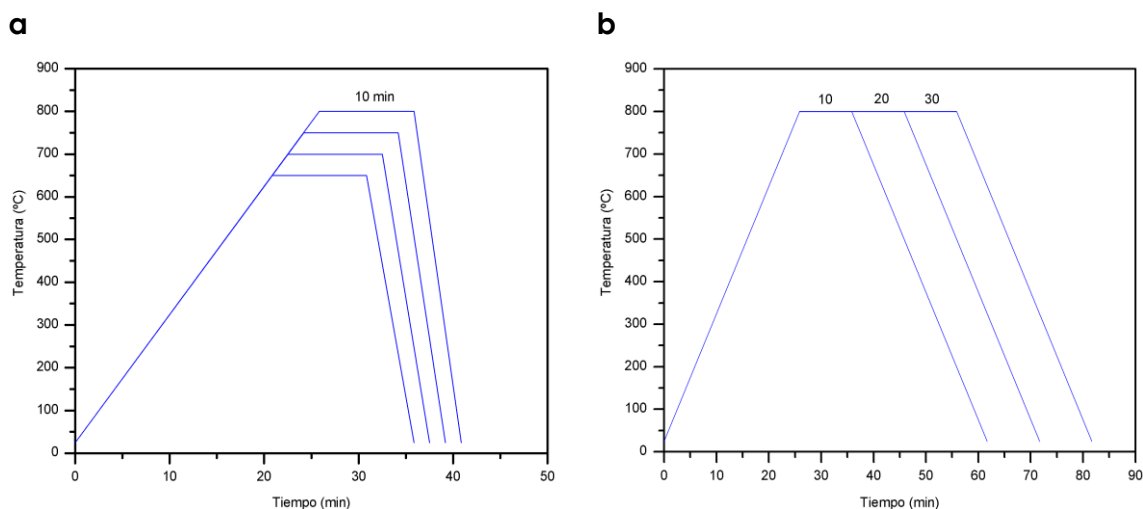


Figura 3.5 Perfiles de calcinación por microondas: (a) variación de temperaturas (b) variación de tiempo a 800°C.

En la tabla 3.5 se resumen los parámetros de tiempo y temperatura utilizados durante la síntesis de ambos compuestos piezoeléctricos analizados.

Tabla 3.5 Resumen de la experimentación para la obtención de polvos cerámicos

| Sistema | Método de síntesis | Tiempo de síntesis* | Temperatura de síntesis (°C) |
|---------|--------------------|---------------------|------------------------------|
| KNN | Convencional | 2 horas | 650, 700, 750, 800, 850 |
| | | 5 horas | 700, 750, 800, 850 |
| | | | |
| | Microondas | 10 minutos | 650, 700, 750, 800 |
| | | 10 minutos | 800 |
| | | 20 minutos | 800 |
| | 30 minutos | 800 | |
| KNLNTS | Convencional | 2 horas | 700, 750, 800 |
| | | 2 horas | 800 |
| | | 5 horas | 800 |
| | Microondas | 10 minutos | 650, 700, 750, 800 |
| | | 10 minutos | 800 |
| | | 20 minutos | 800 |
| | | 30 minutos | 800 |

* Tiempo a máxima temperatura, sin incluir el tiempo de calentamiento/enfriamiento

3.1.4. Conformado

Los polvos calcinados a 800°C se conformaron uniaxialmente en pastillas de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor a 400 MPa durante 2 minutos. Se utilizó una prensa automática Shimadzu AGX plus con capacidad de 400 kN. Las velocidades de carga y descarga fueron 160 N/s y -160N/s, respectivamente.

Los polvos calcinados pueden llegar a ser higroscópicos debido a la presencia de fases secundarias y reactivos sin reaccionar [7], por lo que las muestras prensadas fueron secadas en mufla a 100°C durante 24 horas antes de ser sometidos a la sinterización por microondas.

3.1.5. Sinterización

Sinterización Convencional

En la sinterización por horno convencional, las muestras fueron colocadas sobre fibra de alúmina. Comúnmente se utiliza un soporte metálico de platino que evita cualquier reacción con la superficie del piezoeléctrico [8]. El soporte de alúmina utilizado resultó ser eficaz durante la sinterización ya que el análisis químico no presenta ninguna fase con la presencia de alúmina.

Mediante el método convencional, el KNN fue sinterizado a 1100°C durante 2 y 16 horas. Estos tiempos de sinterizado fueron seleccionados en base a estudios previos del tiempo de calcinación. Rubio Marcos et al, proponen tiempos de calcinación de 16 horas [8]–[10], Sin embargo diversos autores proponen dos horas de sinterización a máxima temperatura [11], [12] mediante el método convencional de procesamiento.

Las rampas de sinterización por el método convencional son mostradas en la figura 3.6. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 3°C/min.

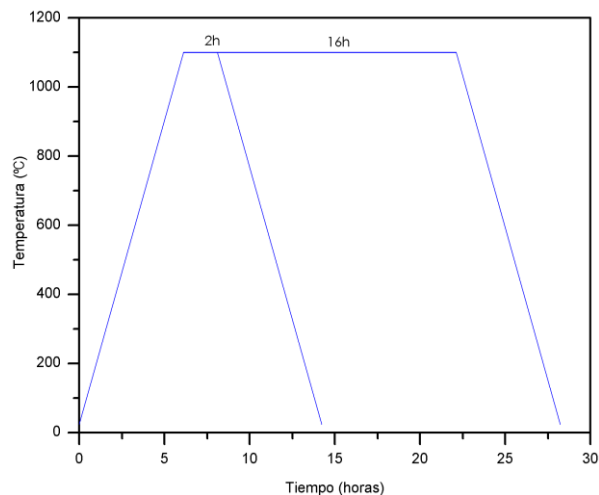


Figura 3.6 Rampas de sinterización por horno convencional.

Sinterización por microondas

Debido a la presencia de fases secundarias durante la síntesis por microondas, como se verá en los siguientes capítulos, se utilizaron polvos de KNN y KNLNTS puros para realizar los estudios de sinterización por microondas, los cuales fueron obtenidos mediante síntesis convencional. Los polvos utilizados fueron calcinados a 800°C durante dos horas a la máxima temperatura con rampas de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min.

Para determinar el efecto de la temperatura y el tiempo en la sinterización del KNN, las muestras se procesaron a 950, 1000 y 1050°C durante 5 minutos y a 1050°C durante 5, 10, 20 minutos. Los perfiles de sinterización son mostrados en la figura 3.7.

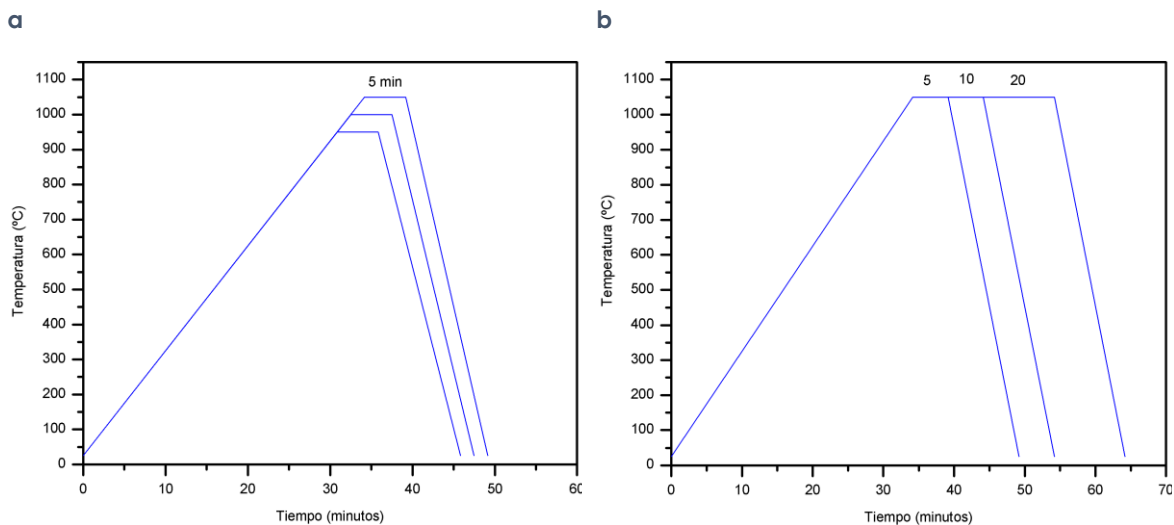


Figura 3.7 Perfiles de sinterización por microondas (a) variación de temperaturas (b) variación de tiempo.

Un resumen de los parámetros de sinterización de los compuestos piezoeléctricos es mostrado en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Resumen de los parámetros de sinterización de los compuestos piezoeléctricos por los métodos convencionales y de microondas

| Sistema | Método de sinterización | Tiempo de sinterización | Temperatura de sinterización (°C) |
|---------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| KNN | Convencional | 2 horas | 1100 |
| | | 16 horas | 1100 |
| | Microondas | 5 minutos | 1070, 1080, 1090 |
| | | 5 minutos | 1090 |
| | | 10 minutos | 1090 |
| | | 15 minutos | 1090 |
| KNLNTS | Convencional | 2 horas | 1100 |
| | | 16 horas | 1100 |
| | Microondas | 10 minutos | 950, 1000, 1050 |
| | | 10 minutos | 1050 |
| | | 20 minutos | 1050 |
| | | 30 minutos | 1050 |

* Tiempo a máxima temperatura, sin incluir el tiempo de calentamiento/enfriamiento

3.2. Equipo de microondas

El calentamiento por microondas fue realizado en un horno experimental diseñado y construido por el Instituto de aplicaciones de las tecnologías de la información y de las comunicaciones avanzadas, ITACA-UPV, el cual se muestra en la figura 3.8.

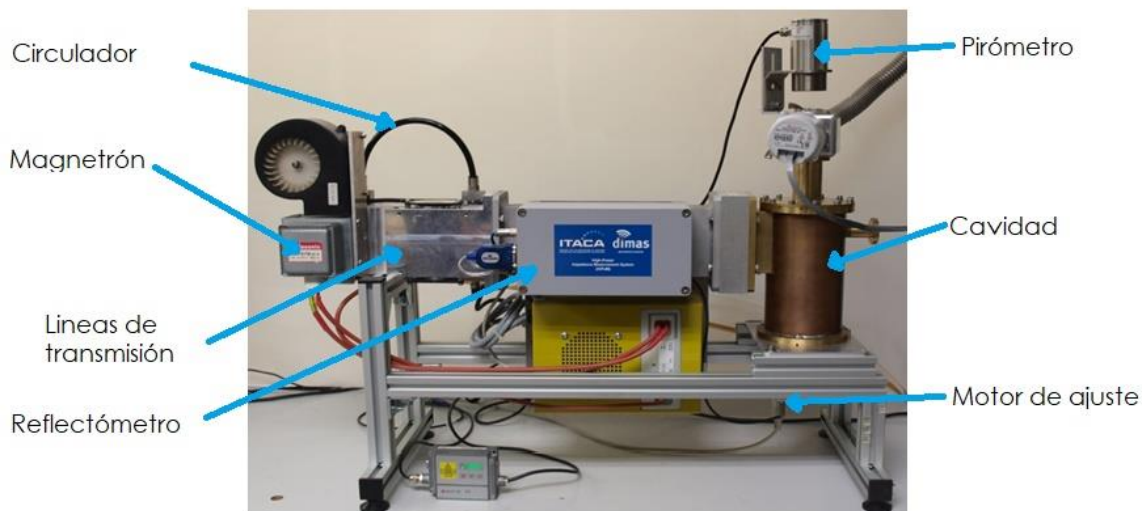


Figura 3.8 Sistema de microondas experimental diseñado por ITACA-UPV.

El equipo trabaja a una frecuencia fija de 2.45 GHz y una potencia variable desde 0 a 1200 W [13], [14]. Un esquema del sistema de microondas es mostrado en la figura 3.9.

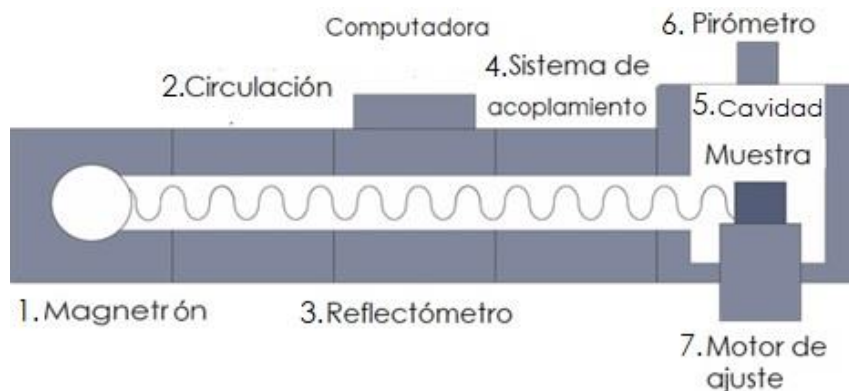


Figura 3.9 Esquema del sistema de microondas utilizado en este trabajo.

Las partes que conforman el sistema de microondas monomodo son las siguientes:

- 1) **Fuente de microondas:** Una fuente de potencia, magnetrón, de 2.45 GHz.
- 2) **Circulador:** Funciona como una protección contra posibles sobrecargas eléctricas. Este componente redirecciona las microondas no utilizadas a una carga de agua, lo cual se calienta y evita la reflexión de radiación hacia el magnetrón lo que provocaría daños.
- 3) **Reflectómetro:** Este dispositivo consta de 6 puertos que son empleados para medir la potencia incidente y reflejada dentro de la cavidad de la muestra, con lo que es posible obtener una medida de la potencia consumida por la muestra.
- 4) **Iris:** Es utilizado para acoplar la potencia de las microondas a la cavidad.
- 5) **Cavidad:** Las dimensiones de la cavidad pueden cambiar durante el calentamiento con la ayuda de un motor de ajuste, de manera que la potencia que entra en resonancia dentro de la cavidad se puede variar, controlando el calentamiento de la muestra. La cavidad está diseñada de tal manera que no hay fuga de microondas. La muestra es introducida en un tubo de cuarzo que es transparente a las microondas a través de un orificio localizado arriba de la cavidad como se muestra en la figura 3.10.

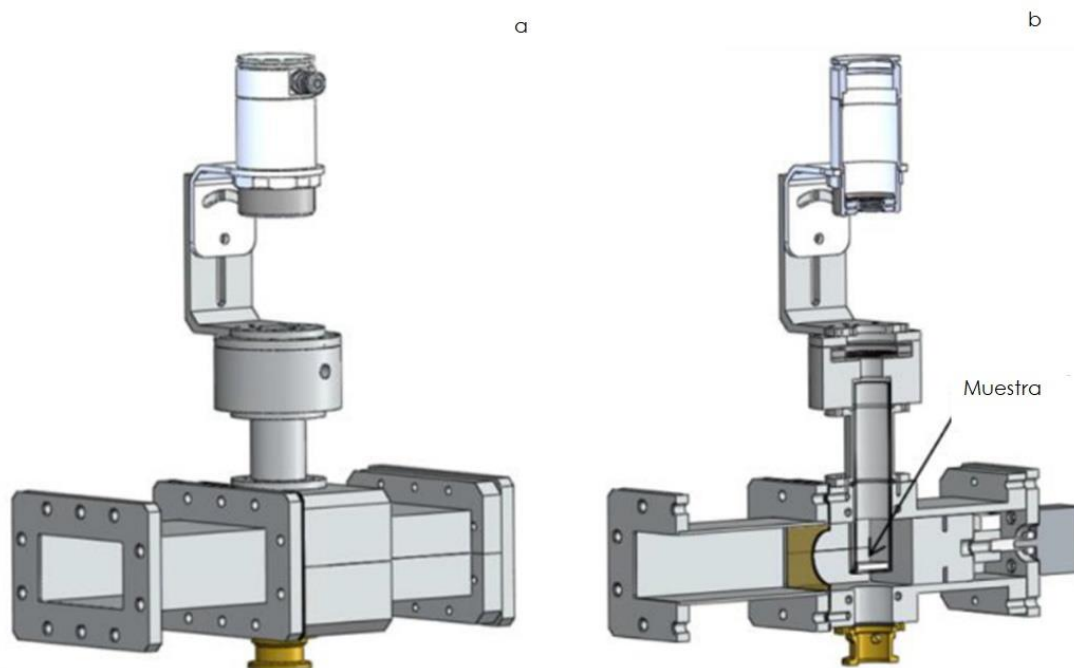


Figura 3.10 a) Esquema de la cavidad del equipo de microondas b) Corte transversal indicando la localización de la muestra.

- 6) **Pirómetro:** Mediante este componente se permite la medición remota de la temperatura.
- 7) **Motor de ajuste:** Este elemento controla las dimensiones de la cavidad para optimizar el consumo óptimo de la potencia de las microondas. Esta remotamente controlado por un circuito localizado dentro de la cavidad y sus dimensiones son modificadas dinámicamente.

3.2.1. Calibración de temperatura

Durante el calentamiento convencional, la medición de temperatura se obtiene a través de los termopares localizados al interior de la cavidad del horno, sin embargo, en el procesamiento por microondas es imposible la introducción de un termopar en el interior de la cavidad, ya que puede causar interferencias con el proceso. Además, la lectura de temperatura sería incorrecta debido a que el calentamiento por microondas es volumétrico y la radiación es absorbida dentro del material, por lo que la temperatura del horno y del material no serían las mismas.

Un pirómetro infrarojo fue utilizado para determinar la temperatura de la muestra mientras es calentada en microondas y permitir el control de la velocidad de calentamiento en tiempo real. El pirómetro consta de un sistema óptico acompañado de un detector que emplea la ley de Stefan-Boltzmann que relaciona la radiación térmica con la temperatura de un cuerpo sin contacto directo con el dispositivo. La ley está dada por la ecuación 3.1.

$$j^* = \varepsilon\sigma T^4 \qquad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde j^* es la irradiación, ε la emisividad del material que es la proporción de radiación térmica emitida por un objeto o superficie debido a su temperatura, σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5,670 \text{ W/m}^2\text{K}^4$) y T la temperatura.

El pirómetro utilizado es de marca Optris CT Laser 2MH CF2 con un intervalo de medición de temperatura desde 250°C a 1600°C . Las mediciones se realizaron con

ayuda del termopar acoplado al horno eléctrico, siguiendo el arreglo mostrado en la figura 3.11.

A través de una apertura en la parte superior del horno, el láser del pirómetro apunta directamente a la superficie de la muestra permitiendo una medición de la temperatura. Mientras el horno, previamente calibrado, es programado y estabilizado manteniendo cierto tiempo de estancia en las temperaturas donde sea necesario conocer la emisividad.

Al iniciar el ciclo en el horno, cuando termopar se haya estabilizado en la temperatura de interés, el valor de emisividad en el pirómetro es ajustado para emparejar con la temperatura indicada en el pirómetro la del termopar hasta que las lecturas sean exactamente las mismas.

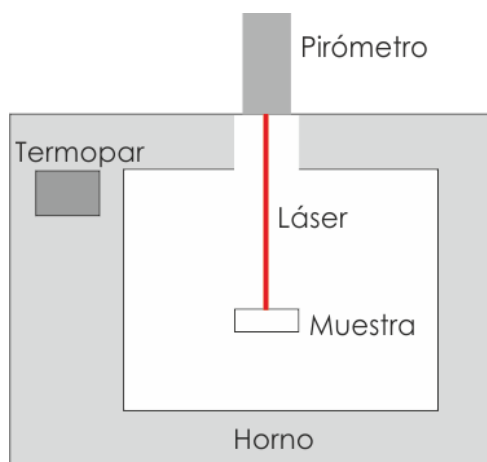


Figura 3.11 Arreglo para la medición de emisividad

La velocidad de calentamiento programada fue de 10°C/min y las mediciones realizadas fueron de 650°C a 800°C con intervalos de 50°C, y de 950°C a 1100°C con intervalos de 50°C con un tiempo de permanencia de 10 minutos para permitir la estabilización de la temperatura en la muestra. Estos intervalos han sido seleccionados para conocer el valor de emisividad en las muestras bajo similares condiciones de calentamiento.

Tabla 3.7 Mediciones de emisividad para los sistemas piezoeléctricos KNN y KNLNTS*.

| Temperatura (°C) | KNN | KNLNTS |
|------------------|-------|--------|
| 650 | 0.845 | 0.847 |
| 700 | 0.848 | 0.844 |
| 750 | 0.839 | 0.841 |
| 800 | 0.834 | 0.833 |
| 950 | 0.841 | 0.840 |
| 1000 | 0.853 | 0.843 |
| 1050 | 0.847 | 0.852 |
| 1100 | 0.866 | 0.857 |

Con transmisividad =1.0

Las mediciones de emisividad obtenidas para los sistemas KNN y KNLNTS son mostradas en la tabla 3.7. El valor de transmisividad del pirómetro fue mantenido constante en 1.0 para evitar variación durante las mediciones en todo el intervalo de temperaturas y para ambos sistemas piezoeléctricos y de acuerdo con las recomendaciones del fabricante.

3.3. Diseño del arreglo para la síntesis y sinterización.

Durante el calentamiento por microondas se producen cambios en la constante dieléctrica del material debido a las reacciones de formación de nuevos compuestos[13], [15]. Estas variaciones influyen en la capacidad de absorción de energía del material por lo que el control de la velocidad de calentamiento se ve alterado. En el microondas utilizado, el motor de ajuste optimiza la capacidad de absorción de las microondas desplazándose hacia arriba y hacia abajo modificando el tamaño de la cavidad, sin embargo, para los materiales piezoeléctricos este control no es suficiente.

Para controlar la cantidad de radiación electromagnética que absorbe el material se utilizó un absorbedor de carburo de silicio debido a que su conductividad eléctrica es ajustable [16]–[18]. El carburo de silicio (SiC) es un semiconductor del grupo IV y es utilizado en la fabricación de materiales absorbedores de energía multibanda [19]. Se ha demostrado que el SiC tiene buenas capacidades de absorción debido a su baja reflectividad frente a las microondas[20].

En la figura 3.12 se observan diferentes arreglos utilizados dentro de la cavidad de los microondas utilizados durante la síntesis de los sistemas piezoeléctricos, junto a rampas de calentamiento reales obtenidas a partir del sistema de medición del microondas. El aislante térmico consiste en espuma de alúmina que permite aislar la cavidad del microondas. El absorbedor permite controlar la cantidad de energía de microondas absorbida por el sistema, el refractario de alúmina contiene la muestra a procesar.

En la figura 3.12a, se aprecia un arreglo sin absorbedor. la rampa de calentamiento muestra cambios drásticos de temperatura (variaciones hasta 800°C en 5 segundos) durante el tiempo de proceso. La figura b muestra un arreglo con un soporte de SiC con un mejor control de la rampa de calentamiento. En la figura c, se ha colocó una cápsula de absorbedor alrededor de todo el refractario que contiene la muestra, sin embargo, la rampa de calentamiento presenta un cambio drástico cercano a los 550°C el cual corresponde con la temperatura de transición de los carbonatos a óxidos [21]. Este aumento drástico se debe al cambio de la constante dieléctrica de los materiales cuando se sintetiza el compuesto KNN. La figura 3.12d muestra la rampa de calentamiento al utilizar un anillo de SiC únicamente alrededor del refractario.

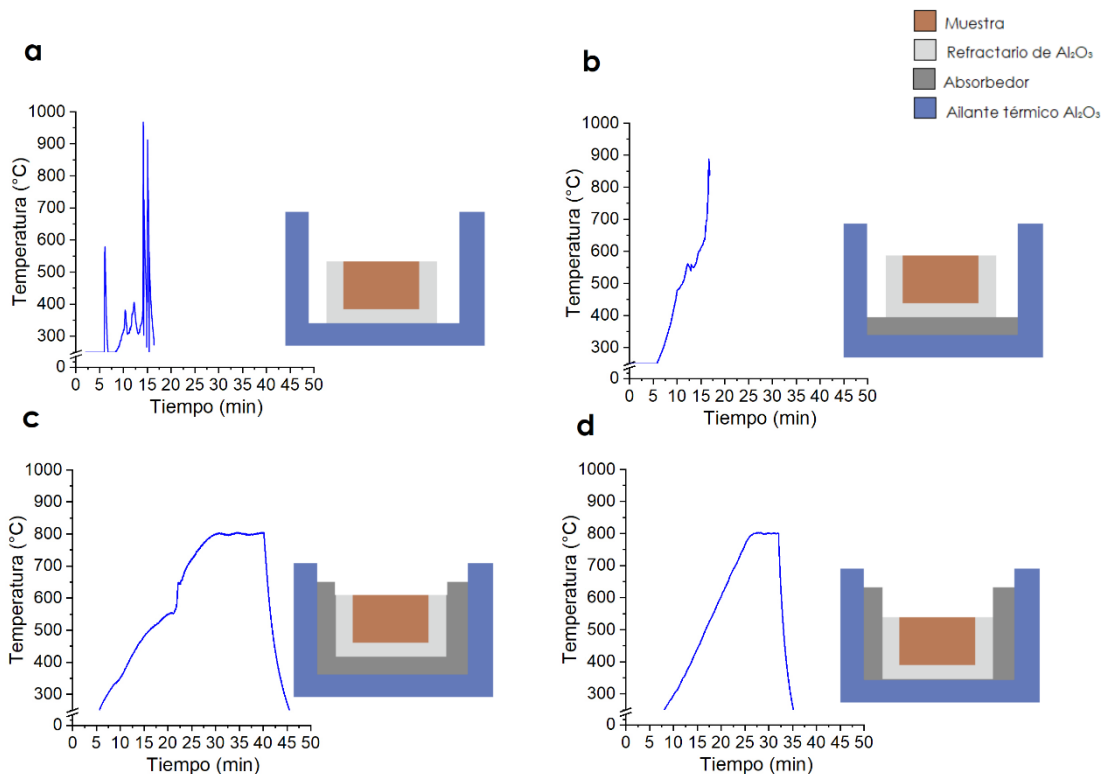


Figura 3.12 Rampas de calentamiento reales con diferentes arreglos de Susceptor. A) sin Susceptor, b) capa de Susceptor, c) arreglo tipo cápsula, d) arreglo con anillo.

La fabricación del absorbedor en forma de anillo se realizó mediante compactos de 50 mm de altura y 15 mm de diámetro que fueron prensados uniaxialmente a 170 MPa por dos minutos. Los compactos fueron sometidos a un tratamiento térmico de pre-sinterización a 1000°C durante 2 horas. Posteriormente los compactos se procesaron a mano formando anillos con paredes de 4 mm de espesor. La figura 3.13 muestra los arreglos finales utilizados para la síntesis y la sinterización.

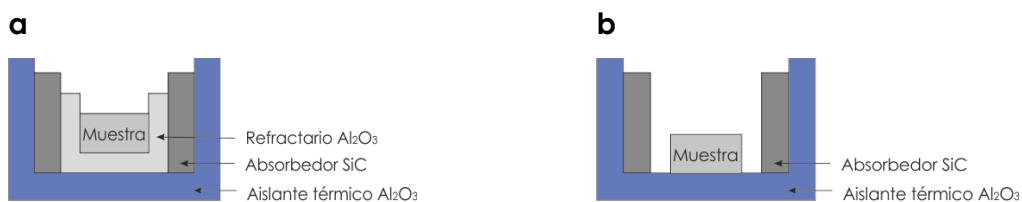


Figura 3.13 Arreglos utilizados para a) síntesis y b) sinterización de KNN y KNLNTS por microondas

3.4. Técnicas de caracterización

Tamaño de Partícula

El tamaño de partícula es una propiedad fundamental de materiales sedimentarios, el cual puede ser determinado mediante diferentes técnicas, una de ellas es mediante dispersión angular de la luz láser.

Los instrumentos de medición de partícula mediante laser, obtienen información mediante la medición de la dependencia angular de la intensidad de la luz dispersada por partículas iluminadas por un haz láser. Un modelo óptico es utilizado para interpretar los datos de dispersión y calcular la distribución del tamaño de las partículas. El modelo de dispersión utilizado es la teoría de Mie [1].

La teoría de Mie se basa en la solución general de las ecuaciones de Maxwell para la interacción de la luz con la materia. Cuando se aplican medidas de difracción laser, se predice tanto la intensidad de la luz dispersada de cada superficie de partícula, así como el comportamiento de la luz, el cual es transmitido y refractado a través de la partícula, como se ilustra en la figura 3.14.

El Índice de refracción (IR) puede ser determinado a partir de mediciones de un refractómetro. La parte real IR es utilizada para predecir la refracción de la superficie de las partículas, mientras la parte imaginaria brinda información sobre la atenuación de la luz cuando esta pasa a través de la partícula dando información sobre la absorción del material [22].



Figura 3.14 Predicción de luz dispersada por el modelo Mie para medición de tamaño de partícula.

Fue utilizado un equipo Mastersizer 2000 de Malver instruments con un intervalo de medición de 0.01 a 3500 μm , con capacidad de muestras húmedas. Fue utilizado alcohol grado reactivo como medio de dispersión para evitar la reacción de los carbonatos con el agua.

Análisis termo gravimétrico (TGA)

El análisis térmogravimétrico se basa en la medición en los cambios de masa con respecto a la temperatura usando una termo balanza, la masa es una medida de la cantidad de materia en una muestra y el peso se refiere a la fuerza producida por el efecto de la fuerza gravitacional. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización [23], [24]. Esta técnica suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales.

Para la realización de estas pruebas se utilizó un analizador térmico Netzsc modelo STA 409, que incorpora un controlador de temperatura Netzsc 414/2. Las muestras del ensayo son colocadas en un crisol de platino. La velocidad de calentamiento fue de 3°C/min en un intervalo de temperatura de 25-1000°C. Se utilizaron 5 gramos de masa sólida de la mezcla de polvos para la realización de los ensayos.

Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X involucra la difracción de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos en un cristal. Cuando un haz de una sola longitud de onda del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados como se observa en la figura 3.15 . Este fenómeno se conoce como difracción.

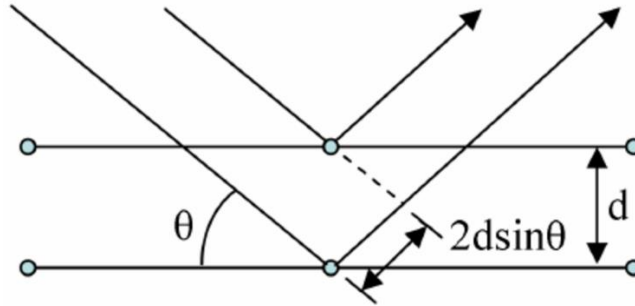


Figura 3.15 Difracción de una estructura cristalina.

Los rayos X han sido difractados cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg.

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde λ es la longitud de onda, θ el ángulo de difracción y d_{hkl} la distancia interplanar. Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por lo que se producirá un haz difractado a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En un difractómetro, se registran los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamientos interplanares y finalmente la identidad de los planos que causan dicha difracción [25], [26].

La distancia existente entre los planos de una red cristalina determina el valor del ángulo de Bragg, el cual, se considera como la “huella dactilar” del sólido ordenado de acuerdo a su posición. Dependiendo de la posición del ángulo, los máximos de la difracción se relacionan con los parámetros de la celda unitaria, mientras que las intensidades dan información sobre la simetría de la red y de la densidad electrónica. Cada sustancia cristalina producirá un difractograma único. Si existe una mezcla de componentes, cada sustancia producirá un difractograma independiente de las otras, y por lo tanto, puede utilizarse para la identificación de las mezclas.

Los difractómetros consisten de un tubo de rayos X, un portamuestras plano en donde se coloca la muestra en polvo al centro óptico de un goniómetro y un detector ubicado sobre el borde de un sistema angular. La intensidad de radiación incidente sobre el detector es proporcional al número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo. En un difractograma se representa la intensidad de la radiación incidente sobre el detector en función del ángulo 2θ .

Las muestras fueron caracterizadas en un difractómetro BRUKER D8 Avance A25. Los difractogramas se encuentran en el intervalo de los 20° a los 70° con un paso 2θ de 0.02 y un tiempo de acumulación de 0.2 segundos. El equipo consta de una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda=1.54\text{\AA}$ operado 40kV y 30mA. El detector de energía dispersiva es un LYNXEYE que permite mediciones lineales y puntuales.

La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante la comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Fue utilizado el software MDI Jade V6 y Crystal Impact Match V2 con licencia libre para el tratamiento de los patrones de difracción.

Microscopía electrónica de barrido (FESEM)

El microscopio electrónico de barrido proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones por medio de un delgadísimo haz de electrones que recorre dicha superficie, mientras detectores transducen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen en un monitor.

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 μm^2 .

Densidad

La densidad de un material puede referirse a diferentes magnitudes. La densidad teórica, o “real” corresponde a la de un sólido perfecto sin porosidad. La densidad aparente está basada en el principio de Arquímedes, mientras que la densidad global o en masa es aplicada para los materiales porosos.

La densidad aparente de un sólido es la relación entre su masa seca dividida entre el volumen, el cuál es la suma de todos los volúmenes de los sólidos y el volumen de los poros atrapados en la masa. Es expresada con respecto a otra sustancia, agua normalmente, lo que resulta en una propiedad adimensional. La densidad aparente puede ser considerada como una gravedad específica.

Se utilizó el método de inmersión para determinar la densidad aparente de las pastillas sinterizadas. Esta técnica está basada en el principio de Arquímedes en el cual se mide el empuje que sufre una muestra que es sumergida en un líquido y se aplica la ecuación 3.3.

$$\rho_a = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_l \quad \text{Ecuación 3.3}$$

En donde m_1 es el peso de la muestra seca, m_2 el peso de la muestra húmeda y ρ_l la densidad del líquido de inmersión, en este caso agua (1 g/cm^3).

Mediciones dieléctricas

La constante dieléctrica (ϵ) mide la capacidad de polarización de un medio en presencia de un campo externo. A partir de las mediciones de polarización se determinan características de transiciones de fase dependientes de la temperatura. En la figura 3.16 se muestra un máximo de la constante dieléctrica que corresponde con la transformación de fase ferroeléctrica a paraeléctrica.

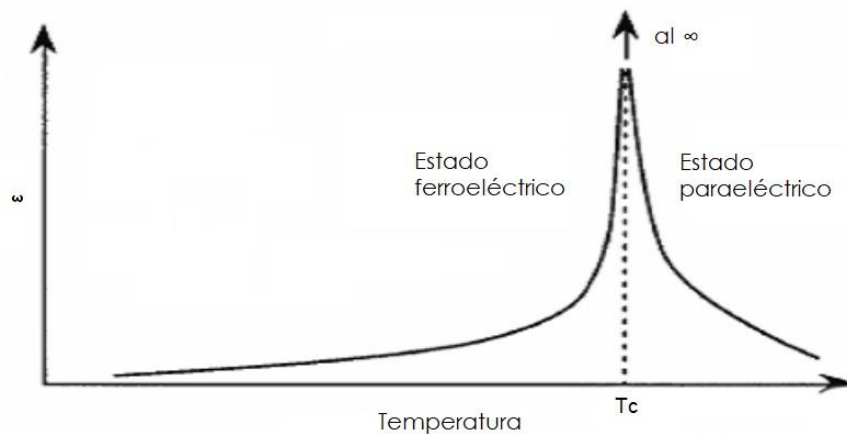


Figura 3.16. Dependencia de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura.

A demás de la temperatura, la constante dieléctrica se ve influenciada por otros factores como la porosidad de la muestra, posibles fases secundarias, heterogeneidades, defectos, estructura de dominios, tensión interna de los cristales, tamaño de grano y la conductividad del material [27], [28].

La constante dieléctrica fue determinada a partir de los valores de la capacitancia y de las dimensiones de la muestra. Para determinar el valor de capacitancia fue utilizado un analizador de impedancias de alta precisión modelo HP 4294A, el cual permite hacer un barrido de frecuencias en el intervalo de 40Hz-110MHz con resolución de 1 MHz.

Fueron realizadas mediciones a baja (25°C) y haciendo un barrido a altas temperaturas ($25\text{-}600^{\circ}\text{C}$). Para las mediciones en alta temperatura se dispone de un horno tubular vertical asistido por un controlador de temperatura modelo 2404 de Eurotherm. La temperatura es determinada mediante un termopar colocado sobre la muestra, conectado a un multímetro digital de la marca Keithley 2410 que está conectado a la computadora que registra los datos enviados por el impedancímetro.



Figura 3.17 Diagrama de conexiones del impedancímetro.

La medición de las propiedades eléctricas se realizó mediante la aplicación de electrodos en las superficies de las muestras (Figura 3.18). Fue utilizada pintura de plata de la marca *Dupont 6160* y un proceso de curado a una temperatura de 700°C durante una hora con un calentamiento de 3°C/min y un enfriamiento de 1°C/min.

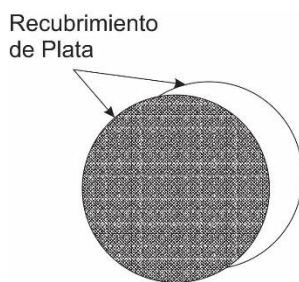


Figura 3.18 Electrodo de las muestras.

Mediciones ferroeléctricas

La ferroelectricidad es una propiedad de los materiales cristalinos que produce una polarización efectiva espontánea, cuyo sentido se puede invertir por medio de un campo eléctrico. Se debe a la ausencia de un eje centrosimétrico en la estructura atómica, que produce diferentes centros de carga positivos y negativos debido a la disposición misma de los iones.

Existen regiones cristalinas en la estructura de un material donde los momentos dipolares tienen un mismo sentido, mientras que regiones vecinas se tienen un sentido diferente. Estas regiones se llaman dominios ferroeléctricos. Cada grano de

un cerámico puede llegar a ser un dominio único o monodominio, aunque normalmente presentan una estructura de dominios.

Mediante la aplicación de un campo eléctrico, E , se induce una polarización, P , a través del movimiento de las paredes de dominio como se muestra en la figura 3.19.

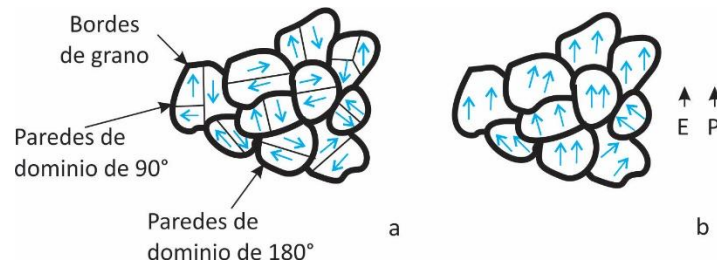


Figura 3.19 Estructura de dominios de una cerámica ferroeléctrica a) sin polarizar, b) polarizada.

El equipo utilizado para realizar las mediciones ferroeléctricas es un equipo *Radiant Technologies, Inc. Modelo RT6000HVS* controlado por una computadora de tipo PC-486. El intervalo del voltaje de medida fue de 500 a 4000 V. Este equipo permite caracterizar materiales ferroeléctricos en volumen como en películas delgadas.

Para los electrodos de las muestras se utilizó pintura de plata de acuerdo a la descripción anterior. Para realizar las mediciones, las muestras son sumergidas en silicona (figura 3.20). A partir de las mediciones ferroeléctricas se obtuvieron los parámetros de: Polarización remanente (P_r), Polarización de saturación (P_s), y Campo coercitivo (E_c).



Figura 3.20 Diagrama de conexiones para las mediciones ferroeléctricas.

Mediciones piezoeléctricas

El parámetro piezoeléctrico d_{33} , proporciona información entre la variación dimensional de las cerámicas piezoeléctricas y la diferencia de potencial aplicada, Expresa la relación entre la generación de cargas eléctricas y la fuerza aplicada en el material.

Para las mediciones piezoeléctricas, se aplicó un electrodo de pintura de plata sobre las superficies de las muestras. El parámetro piezoeléctrico d_{33} se determinó utilizando un equipo Berlincourt Meter quasi-static el cual aplica una presión alterna de baja frecuencia (100 Hz). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente,

3.5. Referencias

- [1] F. Rubio Marcos, "Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$:relación entre la estructura y las propiedades eléctricas," Universidad Autónoma de Madrid, 2009.
- [2] D. A. Ochoa *et al.*, "Extrinsic contribution and non-linear response in lead-free KNN-modified piezoceramics," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2, p. 025402, 2009.
- [3] A. B. Haugen, F. Madaro, L. P. Bjørkeng, T. Grande, and M. A. Einarsrud, "Sintering of sub-micron $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ powders fabricated by spray pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 5, pp. 1449–1457, 2015.
- [4] T. Rojac, M. Kosec, B. Malic, and J. Holc, "Mechanochemical synthesis of $NaNbO_3$, $KNbO_3$ and $K_{0.5}NaNbO_3$," *Sci. Sinter.*, vol. 37, pp. 61–67, 2005.
- [5] Y. Saito *et al.*, "Lead-free piezoceramics," *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 84–87, 2004.
- [6] L. Ramajo, M. Castro, F. Rubio-Marcos, and J. Fernandez-Lozano, "Influence of MoO_3 on electrical and microstructural properties of $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}TaSb_{0.04})O_3$," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 3587–3593, Sep. 2013.
- [7] A. Reisman and F. Holtzberg, "Phase Equilibria in the System $K_2CO_3-Nb_2O_5$ by the Method of Differential Thermal Analysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 8, pp. 2115–2119, Apr. 1955.
- [8] F. Rubio-Marcos, J. J. J. Romero, M. S. S. Martín-Gonzalez, and J. F. F. Fernández, "Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 13, pp. 2763–2771, Oct. 2010.
- [9] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. G. Navarro-Rojero, and J. F. Fernandez, "Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 14, pp. 3045–3052, 2009.

- [10] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, T. Merle-Méjean, and J. F. Fernandez, "Role of sintering time, crystalline phases and symmetry in the piezoelectric properties of lead-free KNN-modified ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 1, pp. 91–97, Sep. 2010.
- [11] H. Wang, X. Zhai, J. Xu, and L. Yang, "Effect of Sintering Time on Structure and Properties in CuO-doping KNN-LS-BF Piezoelectric Ceramics," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 34, no. 2, pp. 308–311, Apr. 2019.
- [12] K. R. Kambale, S. Shroff, S. P. Butee, R. Singh, and A. R. Kulkarni, "Effect of addition of V₂O₅ on the densification, dielectric and ferroelectric behavior of lead free potassium sodium niobate ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 518, no. 1, pp. 94–102, Oct. 2017.
- [13] A. Borrell, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, P. J. Plaza-González, B. García-Baños, and S. García-Nieto, "Adaptive microwave system for optimum new material sintering," *2013 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (MTT)*. pp. 1–4, 2013.
- [14] J. C. Fariñas *et al.*, "Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Dec. 2017.
- [15] A. Borrell *et al.*, *Microwave Technique: A Powerful Tool for Sintering Ceramic Materials*, vol. 10, no. 1. 2014, pp. 32–35.
- [16] M. Feizpour, H. Barzegar Bafrooei, R. Hayati, and T. Ebadzadeh, "Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 871–877, Jan. 2014.
- [17] B. Vaidhyanathan, P. Raizada, and K. J. Rao, "Microwave assisted fast solid state synthesis of niobates and titanates," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, no. 24, pp. 2022–2025, 1997.
- [18] M. R. Bafandeh, R. Gharakhani, M. H. Abbasi, A. Saidi, J.-S. Lee, and H.-S. Han, "Improvement of piezoelectric and ferroelectric properties in (K,Na)NbO₃-based ceramics via microwave sintering," *J. Electroceramics*, vol. 33, no. 1–2, pp. 128–133, Oct. 2014.

- [19] X. Liu, Z. Zhang, and Y. Wu, "Absorption properties of carbon black/silicon carbide microwave absorbers," *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 2, pp. 326–329, Mar. 2011.
- [20] Q. Li, X. Yin, W. Duan, L. Kong, B. Hao, and F. Ye, "Electrical, dielectric and microwave-absorption properties of polymer derived SiC ceramics in X band," *J. Alloys Compd.*, vol. 565, pp. 66–72, Jul. 2013.
- [21] M. Feizpour, T. Ebadzadeh, and D. Jenko, "Synthesis and characterization of lead-free piezoelectric $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{NbO}_3$ powder produced at lower calcination temperatures: A comparative study with a calcination temperature of 850 °C," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1595–1603, Jun. 2016.
- [22] T. Allen, *Particle size measurement*. Chapman and Hall, 2013.
- [23] M. E. Brown, "Introduction to Thermal Analysis," in *Introduction to Thermal Analysis*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 264.
- [24] C. Schick, D. Lexa, and L. Leibowitz, "Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis," in *Characterization of Materials*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 1–13.
- [25] W. H. (William H. Zachariasen, *Theory of X-ray diffraction in crystals*. Dover Publications, 2004.
- [26] "Diffraction Theory," in *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 47–95.
- [27] H. S. Shulman, D. Damjanovic, and N. Setter, "Niobium Doping and Dielectric Anomalies in Bismuth Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 3, pp. 528–532, Dec. 2004.
- [28] W. Li, D. Su, J. Zhu, and Y. Wang, "Mechanical and dielectric relaxation in neodymium-modified bismuth titanate ceramics," *Solid State Commun.*, vol. 131, no. 3–4, pp. 189–193, Jul. 2004.

Capítulo 4. Procesamiento de polvos de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN)

La figura 4.1 muestra los resultados de ATD-TG (Análisis térmico diferencial-Termogravimetría) para la mezcla inicial de polvos de KNN. En el intervalo de temperaturas de 25 a 800°C, la muestra presenta una pérdida de peso total del ~13.8%. Mediante la derivada de la curva ATD-TG es posible identificar las reacciones o transformaciones que ocurren durante el calentamiento. En la derivada se observan 4 picos principales asociados a reacciones endotérmicas que tienen lugar a 98°C, 187°C, 442°C y 716°C.

El pico endotérmico a 98°C corresponde con la eliminación de agua. El carácter higroscópico de los carbonatos promueve la absorción de agua ambiental, que es eliminada cuando el material alcanza la temperatura de evaporación del agua. El porcentaje de agua eliminado corresponde con un 1.4%.

Cuando los carbonatos son expuestos al agua presente en el ambiente, reaccionan formando compuestos de tipo carbonato ácido $-HCO_3$, dicha reacción es reversible a mayor temperatura. Además, los carbonatos tienen alta capacidad de absorción de CO_2 [1]. El pico a 187°C está relacionado con la pérdida simultánea de agua proveniente de la descomposición de $AHCO_3$ en A_2CO_3 en donde A corresponde a los iones K^+ y Na^+ , además de la expulsión del CO_2 absorbido [2], [3]. Esta pérdida de peso corresponde con un 1.2% del total de la muestra.

El pico endotérmico a 442°C concuerda con una transición polimórfica de A_2CO_3 en donde se libera CO_2 [4] y que corresponde con un 2.2%.

En el intervalo de los 500°C y 716°C se da la mayor pérdida de peso (9.6%) que corresponde con la descomposición de los carbonatos en óxidos. En este intervalo es posible observar pequeñas transformaciones intermedias que tiene el material. En temperaturas cercanas a 511°C se ha reportado la formación de una capa superficial de $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$ en la superficie del Nb_2O_5 que coincide con una pequeña reacción isotérmica cercana a los 534°C y que forma parte del primer paso de descomposición de la mezcla de carbonatos [5].

Una segunda descomposición cercana a los 610°C puede ser atribuida a la completa formación y el estado final de la síntesis del $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ en la interface del compuesto intermedio $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$ [6], el cual continua con la difusión de las especies alcalinas a través de las partículas no reaccionadas de Nb_2O_5 .

En temperaturas mayores a los 716°C no se aprecia una mayor pérdida de peso, lo cual indica que la reacción de formación ha finalizado. Esta temperatura es consistente con la temperatura de síntesis reportada en diversas investigaciones [3], [5], la cual se encuentra en el intervalo de los 700 a 750°C.

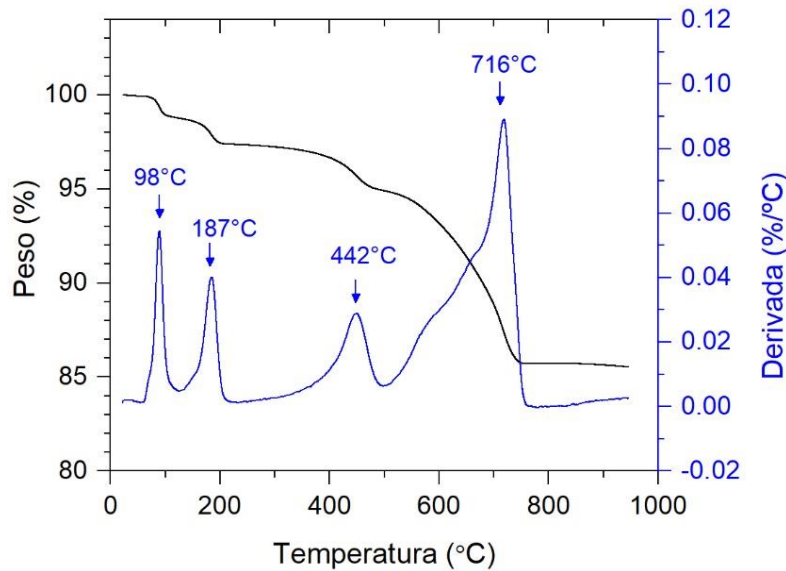


Figura 4.1 Análisis ATD-TG de los polvos de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ sin calcinar.

En la tabla 4.1 se asignan las reacciones de formación de KNN con los picos endotérmicos observados por ATD-TG. Teóricamente, la pérdida de peso durante la reacción de síntesis de KNN es del 11.70%. Sin embargo, se ha obtenido una pérdida total del 14.4%. Esta discrepancia tiene su origen en la cantidad de agua y CO_2 absorbidos por los polvos precursores [7].

Tabla 4.1 Asignación de los picos endotérmicos ATD-TG para el sistema KNN.

| Temperatura (°C) | Diferencia de peso (%) | Pérdida acumulada (%) | Reacción o transformación | Referencia |
|------------------|------------------------|-----------------------|---|------------|
| 98 | -1.4 | 1.3 | Pérdida de H ₂ O | [2] |
| 187 | -1.2 | 2.6 | Reacción de descomposición AHCO ₃ → A ₂ CO ₃ + H ₂ O + CO ₂ | [8] |
| 442 | -2.2 | 9.6 | Reacción de descomposición A ₂ CO ₃ | [4] |
| 716 | -9.6 | 14.4 | → A ₂ O + CO ₂ | |

4.1. Síntesis de K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ por procesado convencional

4.1.1 Efecto de la temperatura de calcinación.

A partir de la temperatura de síntesis determinada mediante los ensayos de ATD-TG, se realizó un estudio con diferentes temperaturas de calcinación utilizando un horno convencional. Los espectros de difracción de rayos X de los polvos calcinados a diferentes temperaturas son mostrados en la figura 4.2a. Las temperaturas de calcinación, o síntesis utilizadas fueron de 650, 700, 750, 800 y 850°C durante 2 horas a la máxima temperatura.

El patrón de difracción de rayos X de los polvos precursores muestra la presencia de los carbonatos Na₂CO₃, K₂CO₃ y Nb₂O₅ sin reaccionar [9], [10].

Al aumentar la temperatura a 650°C se aprecian diferentes picos que corresponden con fases intermedias durante la síntesis de KNN, indicando que la formación de una solución sólida no se ha completado a esta temperatura. Se han identificado al menos 4 fases intermedias durante la calcinación por estado sólido las cuales corresponden con K₆Nb_{10.88}O₃₀ (JCPDS No. 01-087-1856), K₄Nb₆O₁₇ (JCPDS No. 01-076-0977), K₂Nb₄O₁₁ (JCPDS No. 031-1059), y Na₂Nb₄O₁₁ (JCPDS No. 044-0060)[5], [6].

A la temperatura de 700°C, los picos característicos de perovskita comienzan a aparecer con predominante estructura ortorrómbica debido a un mayor crecimiento del pico correspondiente al plano (002). Al aumentar la temperatura a

750° la intensidad de los picos de perovskita aumenta, lo cual implica el crecimiento del tamaño de cristalito [3]. A partir de esta temperatura es posible observar una división entre los picos correspondientes a los planos (002) y (200), entre los 44-47° (figura 4.2b), lo cual implica la presencia de las fases ortorrómbica y tetragonal con predominancia de una estructura ortorrómbica. A 850°C se muestra solo perovskita sin presencia de fases secundarias con fase ortorrómbica predominante [11].

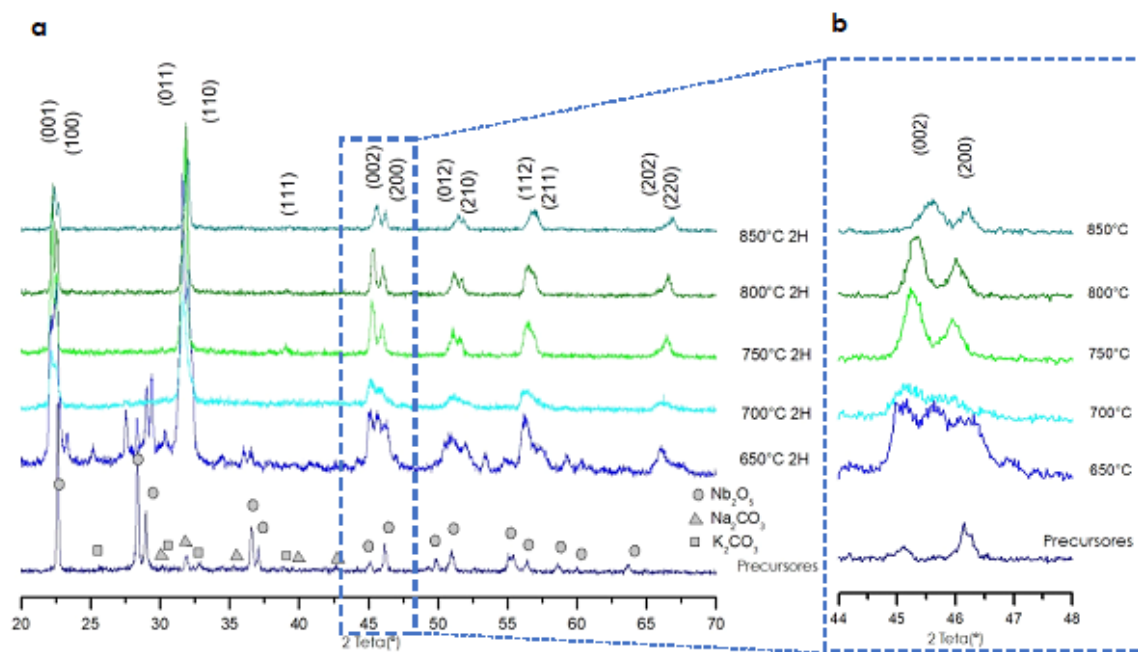


Figura 4.2 (a) Patrones de difracción de rayos X de los polvos de KNN calcinadas en horno convencional. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47°.

En la figura 4.3 se muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido de los polvos KNN tratados térmicamente a 650, 700, 750 y 800°C. Los polvos calcinados por el método convencional están formados por aglomerados. A temperatura de 650°C se aprecian aglomeraciones de partículas granulares con algunas partículas cúbicas, típicas de una estructura perovskita con tamaños de partícula entre 100-300 nm. La presencia de partículas amorfas corresponde con la presencia de carbonatos sin reaccionar y fases intermedias durante la síntesis de KNN observados por medio de DRX.

Al aumentar la temperatura a 700°C y 750°C, aun se aprecian algunas partículas granulares, con pequeñas partículas submicrónicas de forma laminar y cúbicas, las cuales crecen al aumentar la temperatura de calcinación hasta 800°C. A esta temperatura es posible distinguir la formación de partículas cúbicas en el intervalo de 800 nm a 1 micra.

La presencia de nanopartículas a baja temperatura de calcinación (<700°C), se puede atribuir a la baja temperatura de síntesis lo cual limita su crecimiento, sin embargo, el tamaño de las partículas observadas es menor que el de los polvos precursores debido a que las partículas, al ser calcinadas, son más reactivas a menores temperaturas [12], [13].

Durante la síntesis de compuestos cerámicos que involucran la descomposición de carbonatos, se ha encontrado que ocurren fenómenos similares: una reducción en el tamaño de partícula durante la reacción de calcinación [13]–[15]. Dicho fenómeno se ha atribuido a diversos factores: (i) la adecuación del tamaño de partícula de los precursores en la estructura de perovskita y (ii) la utilización de bajas temperaturas de calcinación, que son próximas a la reacción de descomposición de los iones constituyentes de los carbonatos, generando una relajación de tensiones estructurales y como consecuencia el refinamiento del tamaño de las partículas.

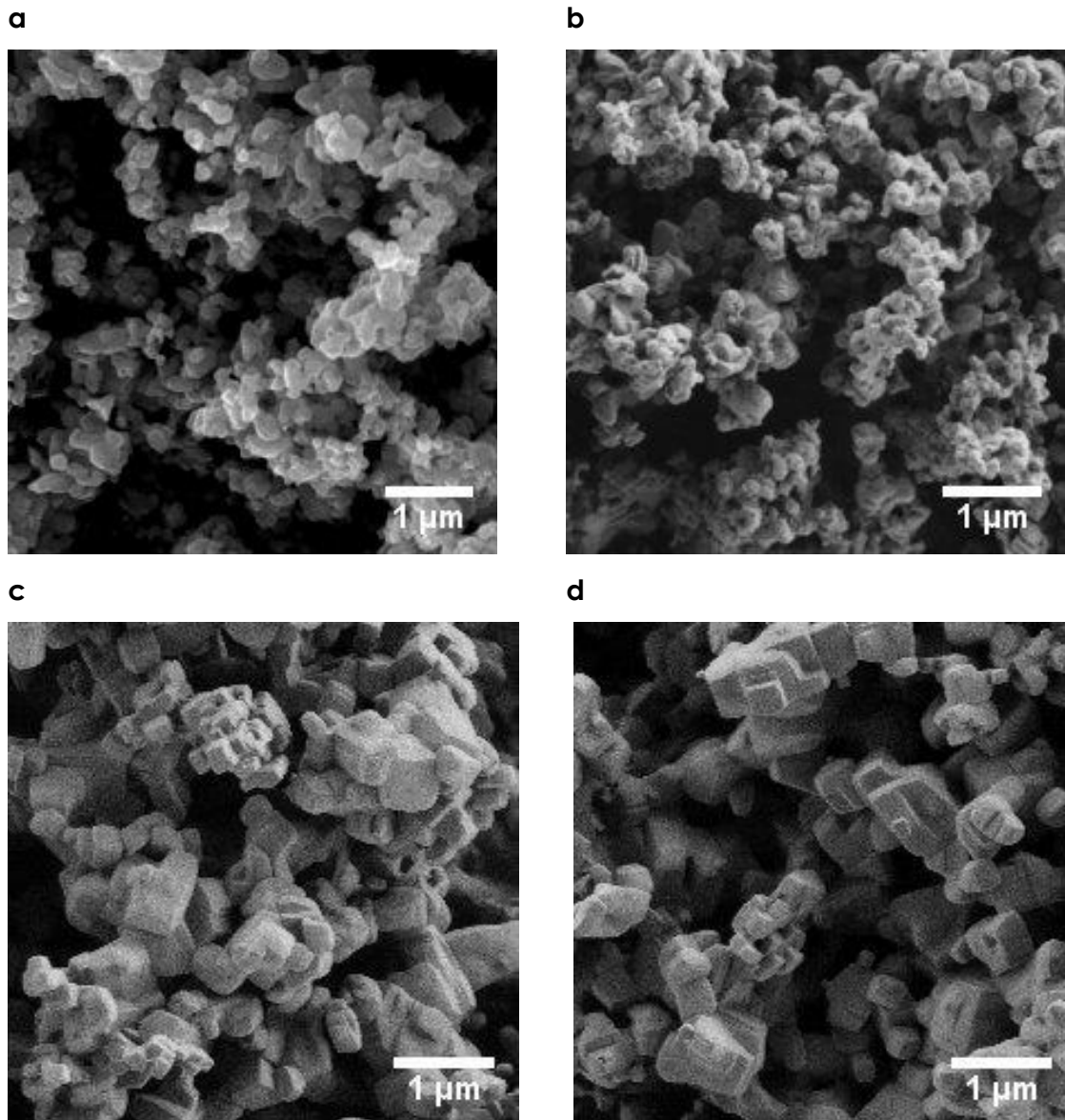


Figura 4.3 Imágenes FE-SEM de la fase perovskita sintetizada por método convencional (a 650°C, b 700°C, c 750°C, d 800°C).

En la figura 4.4, se muestra el análisis EDS de las partículas de KNN calcinadas a 800°C. Este microanálisis revela concentraciones de los elementos alcalino y óxido de niobio cercanas a las teóricas, lo cual implica la obtención de una perovskita con una composición química muy cercana composición $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$.

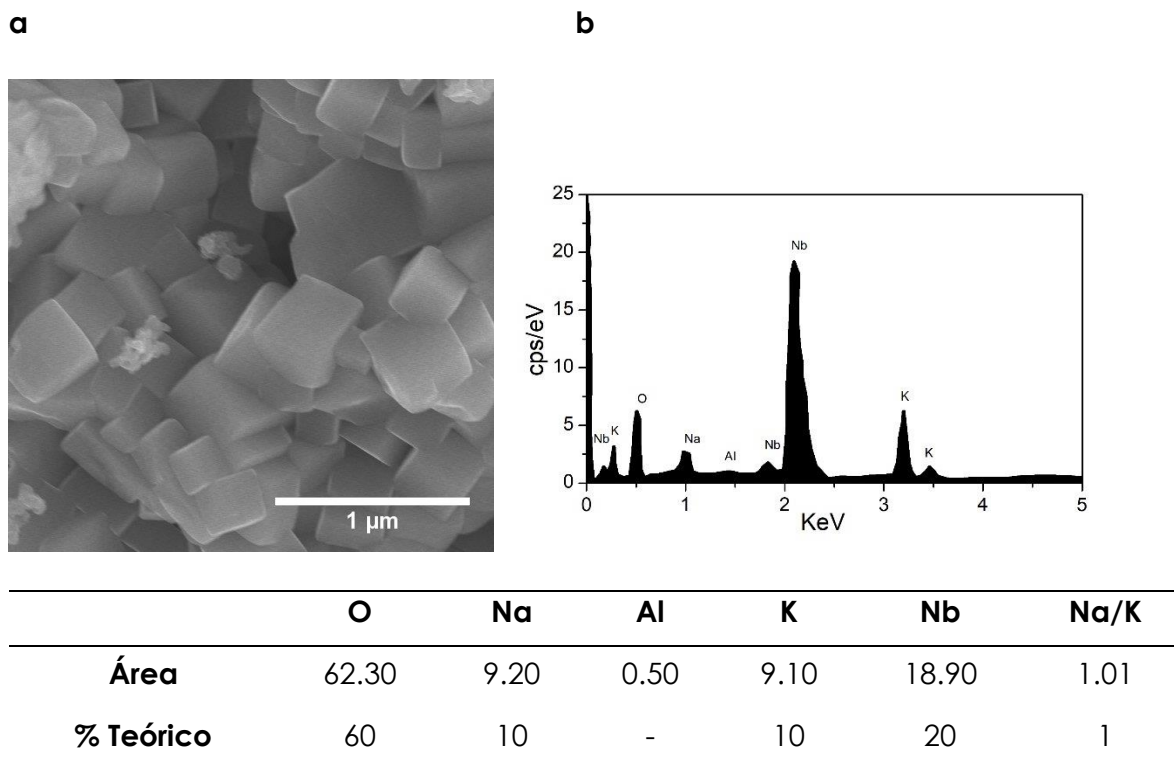


Figura 4.4 (a) Imagen FE-SEM del área analizada por EDS de polvo KNN calcinado a 800°C por convencional. (b) EDS del área, (c) Composición química del área (% atómico).

4.1.2 Efecto del tiempo de calcinación.

Con el fin de determinar el efecto del tiempo de calcinación en las propiedades estructurales de la perovskita mediante el método convencional, se calcinó a temperaturas de 700, 750, 800 y 850°C durante 5 horas a la máxima temperatura, ya que se ha reportado que con un mayor tiempo de calcinación (superior a las 4 horas) con una temperatura de 550°C las fases transitorias desaparecen obteniéndose fase perovskita pura [16]. Los patrones de difracción de rayos x obtenidos son mostrados en la figura 4.5a.

A 700°C no existe evidencia de la presencia de precursores o fases intermedias, indicando que la reacción entre óxido y carbonatos se ha completado. Al aumentar la temperatura de calcinación en el intervalo 750°-850°C, se aprecian los picos correspondientes con las fases ortorrómbica y tetragonal, (200) y (002), que coexisten en dicho intervalo como se observa en la figura 4.5b.

El desplazamiento de los picos (002) y (200) hacia ángulos 2θ menores sugiere variación en la composición química del polvo KNN.

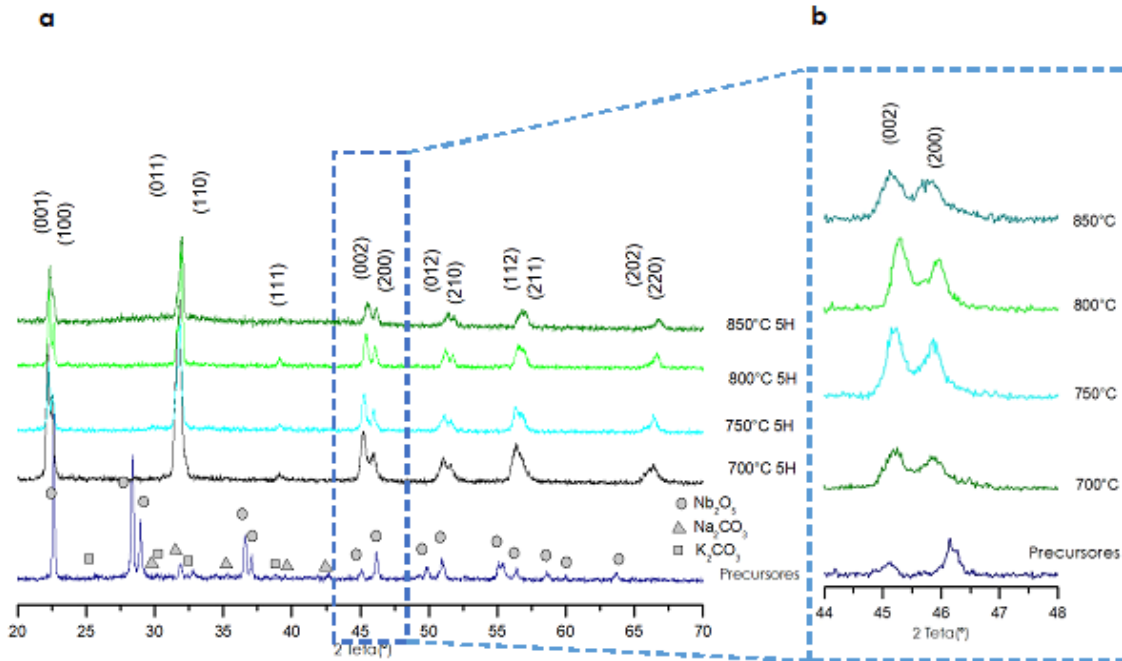


Figura 4.5 (a) Patrones de difracción de rayos X de los polvos de KNN calcinados por convencional durante 5 horas. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° .

4.2 Síntesis del polvo $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ por microondas

4.2.1 Efecto de la temperatura de calcinación

Con el objetivo de determinar el efecto de las microondas durante la síntesis de KNN, los polvos precursores fueron sometidos a periodos de calcinación con temperaturas en el intervalo de los 550 a 800°C durante 10 minutos.

En la figura 4.6 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos, como resultado de la calcinación por microondas de los polvos de KNN, a las temperaturas de 550, 650, 700, 750, y 800°C durante 10 minutos. A 550°C se aprecian picos que corresponden con los característicos de la estructura tipo perovskita, sin embargo, también existen picos correspondientes a precursores sin reaccionar principalmente los característicos del Nb_2O_5 , lo que podría indicar que la reacción de síntesis aún no ha concluido a esta temperatura y durante el tiempo de calcinación aplicado. La existencia de estos picos concuerda con las temperaturas de reacción de los carbonatos identificadas por medio del análisis

DSC-TG, en donde, a 550°C se aprecia el comienzo de la reacción de descomposición de los carbonatos.

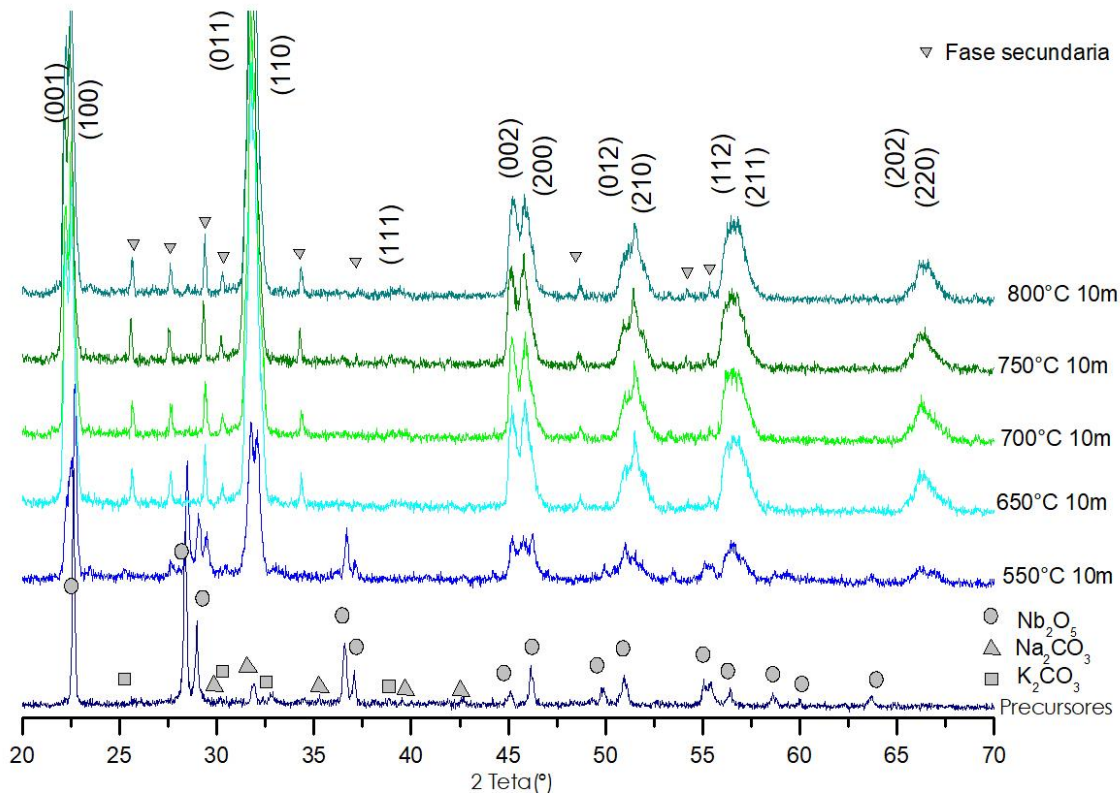


Figura 4.6 Patrones de difracción de rayos X de los polvos de KNN calcinadas por medio de microondas durante 10 minutos a diferentes temperaturas.

Al aumentar la temperatura a 650°C, se aprecia una mejor definición de los picos característicos de perovskita, mientras que los picos correspondientes a los precursores no aparecen indicando el final de la transformación de los carbonatos precursores a óxidos. La geometría de los cristales de perovskita presenta fases pseudo-ortorrómbica y pseudo-tetragonal indicada por separación de los picos entre los ángulos 45° a 47° (2θ).

En el intervalo de los 650°C a 800°C de temperatura final, además de los picos correspondientes con los patrones de perovskita, aparecen otros que

corresponden a una fase identificada como $K_2Nb_4O_{11}$ (JCPDS No. 031-1059) [3], [17].

Durante una síntesis convencional la fase $K_2Nb_4O_{11}$ se forma como una fase transitoria, es decir, una fase previa a la formación de KNN, la cual resulta del proceso de difusión de los iones alcalinos dentro de la red del niobio [6]. Sin embargo, durante el proceso de microondas la presencia de esta fase es incierta y requiere de un estudio más profundo. A continuación, se enlistan algunas de las razones que pudieran provocar la aparición de estas fases y que pudieran relacionarse con su formación durante la síntesis por medio de microondas.

a) Exceso de elementos alcalinos. Yiping et al. [18] atribuyen la presencia de fases secundarias como producto de la síntesis en compuestos basados en KNN a un exceso de elementos alcalinos que rebasan el límite de solubilidad en los óxidos y provocan la presencia de fases ricas en estos elementos.

b) Presencia de fases transitorias. Malik et al. [6], comprobaron que durante la formación de KNN existen diversas fases transitorias, una de ellas es la fase $K_2Nb_4O_{11}$ que aparece como un producto intermedio entre la descomposición de carbonatos y la formación de perovskita.

El proceso de formación de KNN está controlado por la difusión de los iones alcalinos en la estructura del óxido de niobio. Al inicio de la reacción de síntesis, a 600°C , se forman capas superficiales de la fase transitoria $K_2Nb_4O_{11}$ en las partículas de óxido de niobio, mientras que la fase de perovskita se forma entre la interface de $K_2Nb_4O_{11}$ y la mezcla de carbonatos, como se muestra en la figura 4.7.

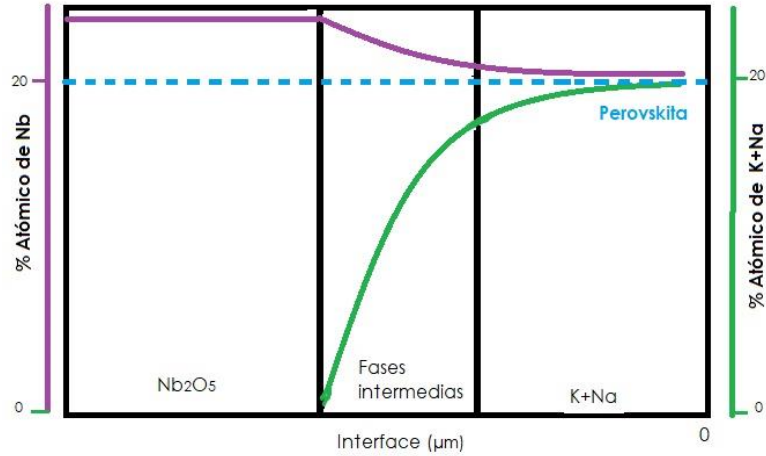


Figura 4.7 Fracciones atómicas de los elementos durante la síntesis de perovskita. La fase $(K,Na)_2NbO_4O_{11}$ es una fase intermedia [6].

La velocidad de difusión de los iones de sodio en el óxido de niobio ($k_p=1.05 \times 10^{-14}$ m²/s, 600°C) es mayor que la de los iones de potasio ($k_p=2.80 \times 10^{-15}$ m²/s, 600°C), por lo que el crecimiento de la capa de perovskita estará regido por la difusión de los iones de potasio en el óxido de niobio que formarán la fase intermedia $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$. La velocidad de difusión de los iones de oxígeno es mucho mayor [19], por lo que tendrán una menor influencia en la formación de fases.

La presencia de fases transitorias, como la $K_2Nb_4O_{11}$ durante la formación de KNN, ocurre durante la síntesis de otros sistemas piezoeléctricos, como el BaTiO₃ a partir de BaCO₃ y TiO₂ [20], [21], el Pb(Zr,Ti)O₃ a partir de ZrTiO₄ y PbO [22], [23].

c) Bajas temperaturas de calcinación: provocando la presencia de fases transitorias como resultado de una reacción incompleta [24].

d) Cinética de la reacción: con altas velocidades de calentamiento durante la calcinación de KNN, la energía de descomposición de carbonatos disminuye, al igual que la energía de formación de estructuras perovskíticas, sin embargo, esta última es mayor, provocando que la formación de perovskita no termine por completarse. Tan et al. [25], demostraron que cuando sistemas basados en KNN con altas velocidades de calcinación (>20°C/min), como es el caso de microondas, la energía de activación en la reacción de descomposición de los carbonatos ($ACO_3 \rightarrow A_2O + CO_2$) disminuye provocando una descomposición más

lenta de los carbonatos. La energía de cristalización de la fase perovskita también disminuye, sin embargo, es menor que la energía de descomposición de los carbonatos, por lo que podría provocar la aparición de fases intermedias.

La formación de KNN requiere prolongados periodos de formación para lograr la difusión de los compuestos alcalinos dentro de la red del Nb_2O_5 , este proceso se logra a través de la fase transitoria $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, sin embargo, durante la calcinación por microondas durante 10 minutos, parece que este proceso no termina de completarse, debido a que el tiempo de calcinación no parece ser suficiente, por lo que la fase $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ presente en los polvos calcinados por microondas, puede ser un remanente de fase transitoria que no terminado de reaccionar para formar perovskita.

Con el fin de determinar la cantidad de fases presentes entre KNN y fase transitoria $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, se realizó la cuantificación de fases utilizando el método RIR (*Reference Intensity Ratios*). El método RIR involucra la comparación de la intensidad de uno o más picos de una fase con la intensidad de un patrón estándar (usualmente el corindón 113) en una mezcla 50:50 en peso. Si la intensidad de los picos es conocida para todas las fases de una muestra, entonces la abundancia del peso puede ser determinada para cada fase en la muestra [26].

La fase $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ disminuye al aumentar la temperatura como se observa en la figura 4.8 mientras que a 650°C ha sido cuantificado un $\sim 14\%$ de fase secundaria, a 800°C existe un $\sim 4\%$.

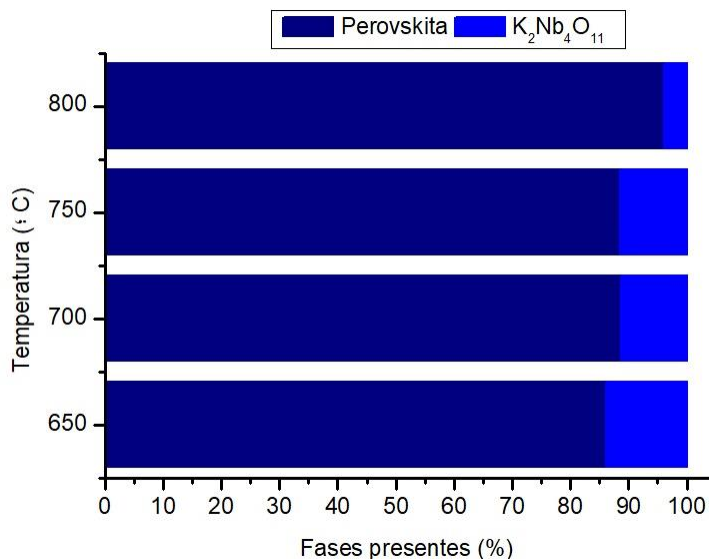


Figura 4.8 Porcentaje de fases durante la síntesis por microondas de KNN a diferentes temperaturas.

La cuantificación indica que, aumentar la temperatura provoca una disminución en la presencia de fase transitoria. Sin embargo, esta no se elimina por completo debido probablemente al poco tiempo de calcinación, por lo que se hace un estudio que permite conocer el efecto del tiempo de calcinación a la máxima temperatura. En orden de identificar y determinar la morfología de ambas fases, KNN y $K_2Nb_4O_{11}$, se realizaron estudios de microscopia electrónica de FE-SEM.

En la figura 4.9 se observan las imágenes FE-SEM obtenidas de los polvos calcinados por microondas a diferentes temperaturas : (a)650°C, (b)700°C, (c)750°C y (d) 800°C. Las figuras cuboidales corresponden con la fase perovskita que han sido encontradas mediante un análisis de DRX.

Se puede apreciar que, a 650°C, las partículas presentan una distribución bimodal: algunas partículas cercanas a las micras, rodeadas por partículas nanométricas. Al aumentar la temperatura de calcinación por microondas, el tamaño de partícula aumenta. A 800°C, se observan partículas cuboidales cercanas a una micra de arista, rodeadas de partículas más pequeñas. Este fenómeno es muy similar al que ocurre durante una calcinación por el método convencional [10], [27].

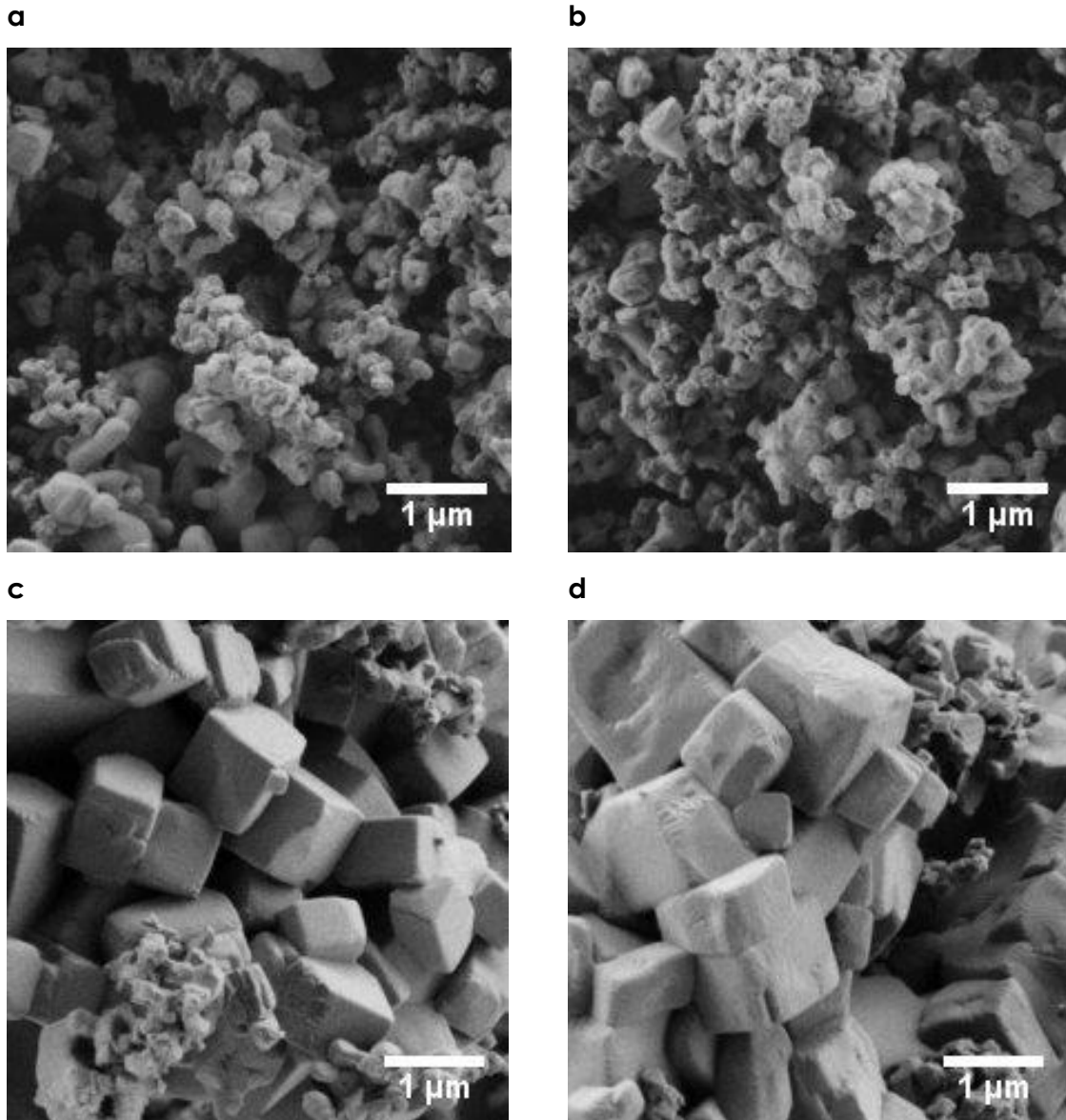


Figura 4.9 Imágenes FE—SEM de los polvos KNN calcinados por microondas a diferentes temperaturas: (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C, (d) 800°C.

El crecimiento de las partículas de KNN calcinado por medio de microondas tiene similitud con la calcinación convencional, las partículas crecen al aumentar la temperatura de calcinación formando estructuras de formas y tamaños muy similares, sin embargo, la fase transitoria no desaparece en el procesamiento por microondas hasta 800°C, por lo que temperatura de calcinación no tiene influencia sobre la formación de dicha fase.

En la figura 4.10a se observan imágenes FE-SEM de la fase transitoria a 650°C en aglomerados de formas alargadas e irregulares de tamaño menor a 1 µm. Se observa además, algunos cubos de perovskita en los límites de partícula que al parecer terminaron de formarse.

La fase $K_2Nb_4O_{11}$ presenta una estructura de tipo bronce de tungsteno con grupo espacial $P4/mbm$, con diferentes morfologías en función de las condiciones de procesamiento. Madaro et al. [27] sintetizaron $K_2Nb_4O_{11}$ en forma de agujas, placas, barras y aglomeraciones con formas aleatorias de tamaño sub-micrométrico, esto habla del polimorfismo que tiene esta fase.

A 800°C, el porcentaje de dicha fase disminuye, sin embargo, sigue apareciendo en formas irregulares. Las partículas de dicha fase parecen crecer por el efecto de la temperatura, aunque se encuentran en menor proporción de acuerdo con la cuantificación realizada a partir de los espectros de difracción de rayos X.

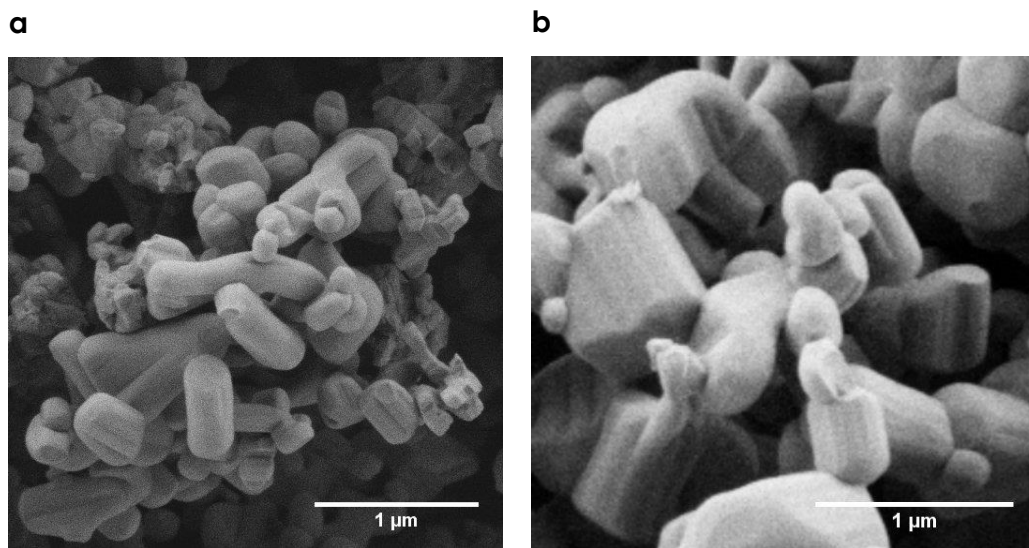


Figura 4.10 Imágenes FE-SEM de la fase $K_2Nb_4O_{11}$ obtenida por microondas a diferentes temperaturas. a) 650°C, b) 800°C.

En la figura 4.11 se observa el análisis EDS realizado a un aglomerado de fase $K_2Nb_8O_4$. La composición química del aglomerado parece corresponder con la teórica. Aunque la composición química es muy cercana a la de KNN, la relación K/Na, es mucho mayor para la fase $K_2Nb_8O_4$ indicando una mayor presencia de K, corroborando que estas partículas corresponden con la fase transitoria.

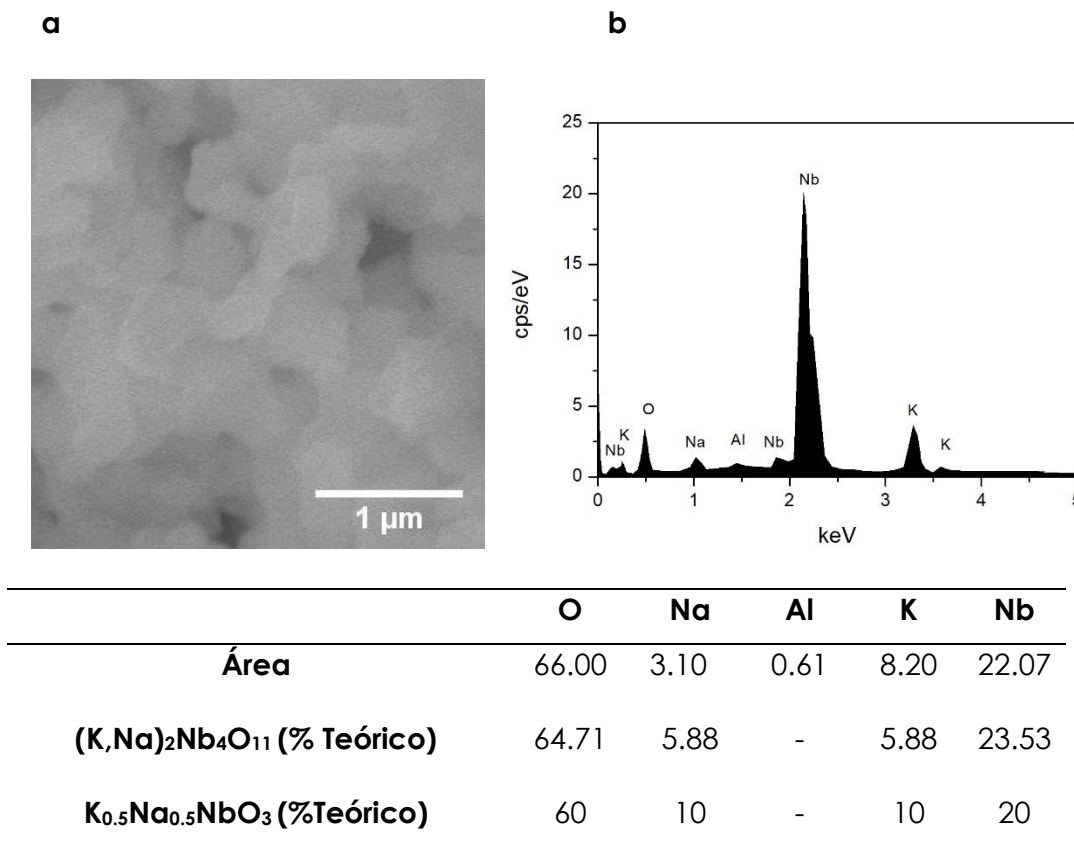


Figura 4.11 (a) Imagen FE-SEM del área analizada por EDS de un aglomerado de la fase $K_2Nb_4O_{11}$ calcinado a 650°C por microondas. (b) EDS del área, (c) Composición química del área (% atómico).

La síntesis de KNN utilizando microondas produce fases transitorias (secundarias) que no pueden ser eliminadas al aumentar la temperatura, como ocurriría normalmente mediante una síntesis convencional. Por lo que la presencia de estas fases pudiera estar más atribuido al tiempo de síntesis o inclusive a algún efecto de las microondas que estaría limitando la capacidad de difusión de los elementos alcalinos dentro de la estructura.

4.2.2 Efecto del tiempo de calcinación

En orden de determinar si la fase transitoria se pudiera eliminar aplicando un mayor tiempo de calcinación, se aplicaron hasta 30 minutos de calcinación a 800°C . En la figura 4.12 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras de KNN calcinadas a 800°C durante 10, 20 y 30 minutos por medio de microondas. Como fue discutido anteriormente, durante 10 minutos de calcinación a la máxima

temperatura se puede apreciar la presencia de fase perovskita con geometrías ortorrómbicas-tetragonal, con presencia de fases secundaria, identificada como $K_2Nb_4O_{11}$. Al aumentar el tiempo de calcinación hasta 30 minutos, la geometría de la perovskita parece evolucionar a una estructura cúbica [28] debido a la disminución en las separaciones de los picos (200) y (002) localizados en el intervalo de $44-46^\circ$ (2θ).

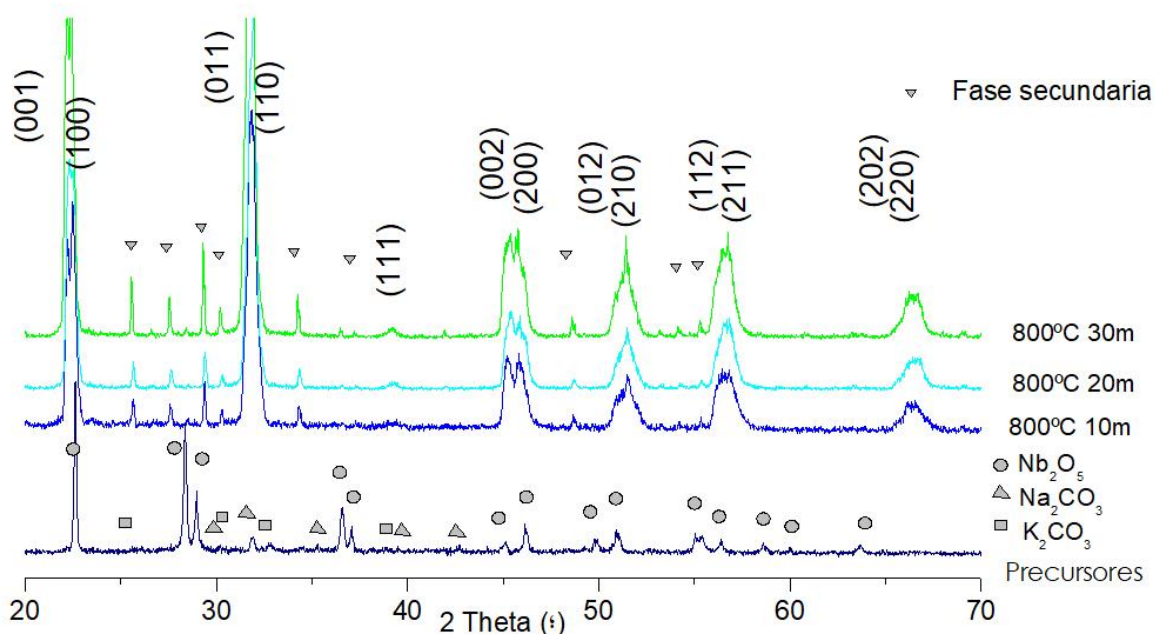


Figura 4.12 Patrones de difracción de Rayos X del polvo KNN calcinado por microondas a diferentes tiempos.

En orden de determinar si con mayores tiempos de calcinación se podría eliminar la fase transitoria y obtener perovskita pura, se incrementó el tiempo de calcinación de 10 hasta 30 minutos utilizando una temperatura de 800°C . Los resultados de DRX muestran la presencia de fase perovskita y restos de fase transitoria. En la figura 4.13 se muestra la cuantificación de ambas fases realizadas a partir de los patrones de difracción de rayos X. En los diferentes tiempos propuestos, aparece un $\sim 5\%$ de fase secundaria, por lo que el tiempo de calcinación no influye de manera importante en la eliminación de dicha fase, en comparación con la temperatura en donde se eliminó hasta un $\sim 10\%$ con un aumento en la temperatura de calcinación. La presencia de esta fase también podría deberse a una inadecuada

descomposición de los carbonatos y la ocupación de estos dentro de las posiciones A de la perovskita, provocando una disminución en la concentración de los iones de K^+ y con ello limitando la cantidad de K^+ requerido para la formación de perovskita [29]–[31],

La evolución de la estructura perovskita a geometría cubica tiene su origen en diversas razones: i) la evaporación de elementos alcalinos debido a las altas temperaturas de procesamiento, promoviendo distorsiones en la red cristalina y variaciones composicionales. ii) el remplazo de los iones que ocupan las posiciones B por iones que originalmente ocupan la posición A, promoviendo la distorsión de los parámetros de red, por lo que la formación de estructuras cúbicas durante mayor tiempo de sinterización podría estar dado por la incorporación de los iones de K^+ dentro de las posiciones A del Nb.

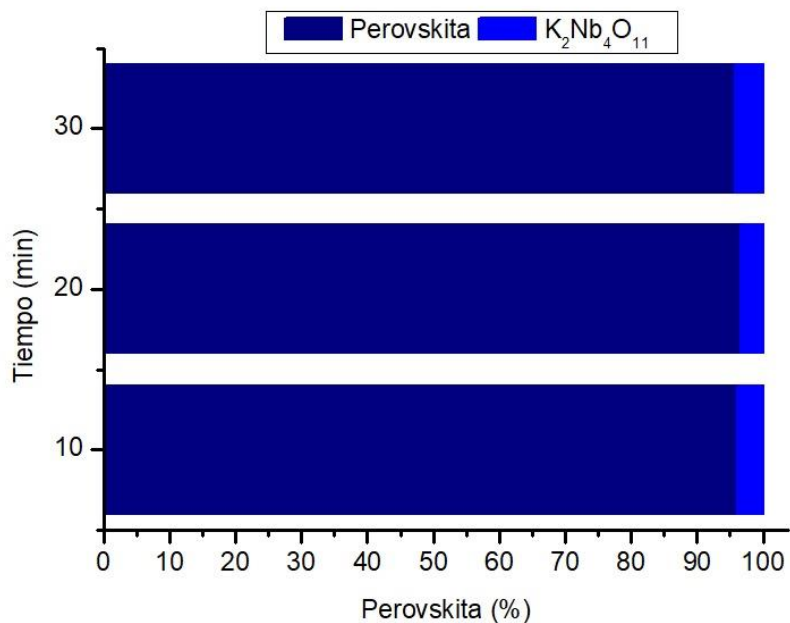


Figura 4.13 Cuantificación de fases de KNN procesado por microondas a diferentes tiempos (Método RIR).

La obtención de fase $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ mediante microondas fue posible a partir de 10 minutos de procesamiento. En comparación con el método convencional representa una disminución del tiempo de proceso del 90%. Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de estructura perovskita a 650°C con

estructura similar a la obtenida mediante el método convencional a 700°C, representando una reducción de 50°C. Sin embargo, uno de los inconvenientes del proceso aplicando microondas, es la presencia de fase transitoria $K_2Nb_4O_{11}$ en todo el intervalo de tiempo y temperatura analizados alcanzando concentraciones entre el 5 y hasta el 15%

4.3 Sinterización de KNN por medio de microondas

Debido a la imposibilidad de sintetizar KNN puro por medio de microondas se utilizó KNN puro obtenido a partir de la síntesis convencional a 800°C para realizar pruebas de sinterización. Los discos de 10 mm de diámetro compactados mediante compresión uniaxial, fueron sinterizados utilizando el procesamiento convencional y no-convencional de microondas.

En la figura 4.14 se observan los patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas. En parte inferior de dicha figura, se observa el patrón de difracción del polvo sin sinterizar.

El polvo de KNN sinterizado mediante método convencional durante 2 horas a 1100°C muestra una estructura de tipo perovskita sin presencia de fases secundarias, con predominante estructura ortorrómbica de acuerdo a la división en los picos (200) y (002) entre los ángulos 44-47° (2θ).

Los patrones de difracción de las muestras de KNN sinterizadas por microondas durante 5 minutos a 1070, 1080 y 1090°C muestran una estructura similar a las muestras sinterizadas por método convencional: estructura perovskita con predominante geometría ortorrómbica debido a la separación entre los picos (002) y (200) que se encuentran entre los ángulos 44-47°. En todas las muestras, sinterizadas por ambos procesos no aparecen trazas de fases secundarias.

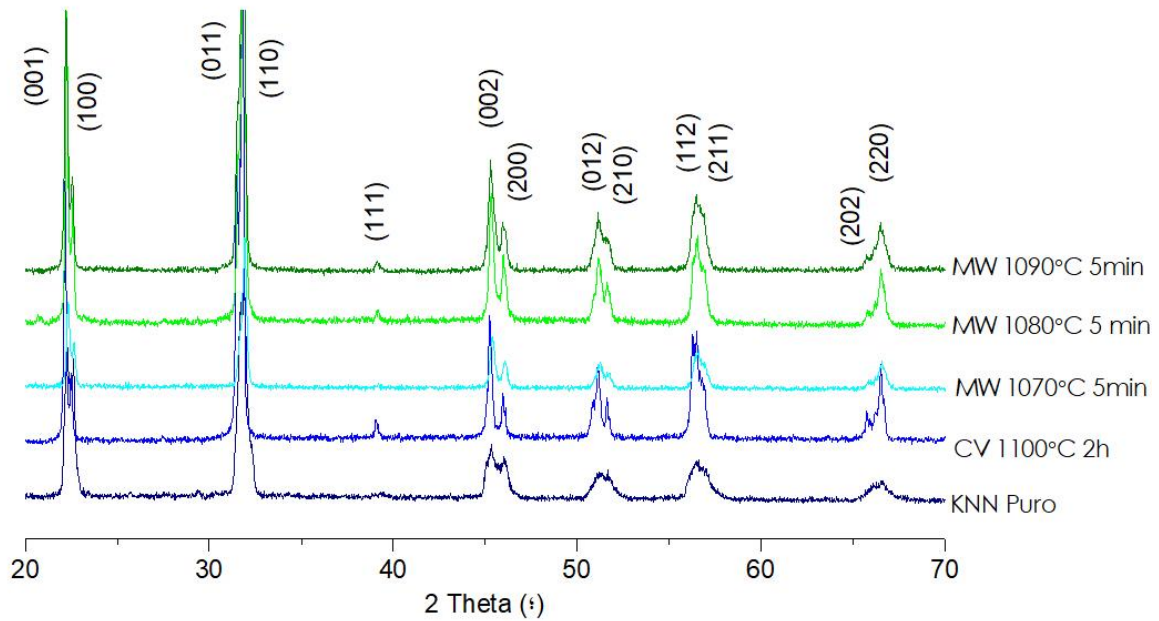


Figura 4.14 Sinterización de polvos de KNN por medio convencional y microondas a diferentes temperaturas.

En la figura 4.15 se muestran las mediciones de densidad obtenidas en los cerámicos procesados por convencional y microondas. Para las muestras sinterizadas por el método convencional la densidad relativa obtenida fue del 95% (densidad teórica de 4.506 g/cm^3 [32], [33]), para las muestras sinterizadas por microondas, se observa un incremento de la densidad del ~91 al 93% con el incremento de la temperatura.

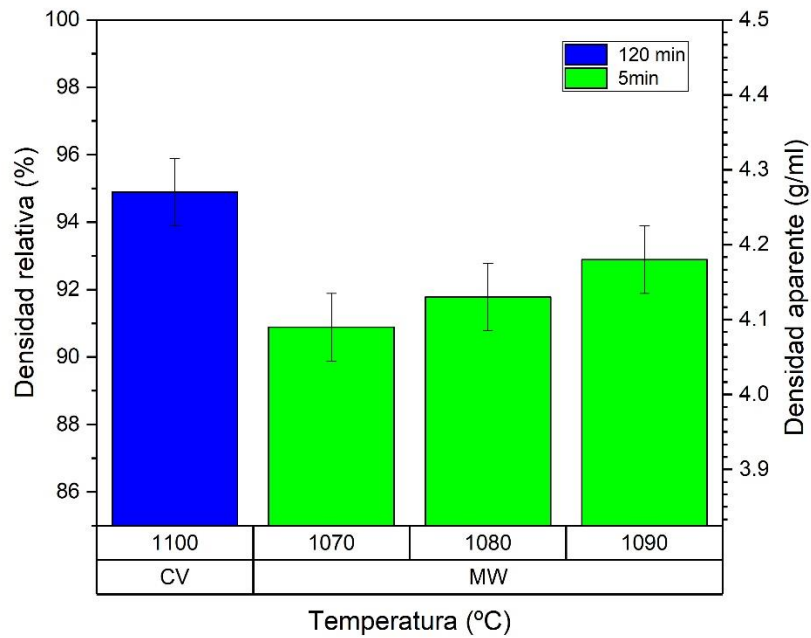


Figura 4.15 Densidad de las muestras de KNN sinterizadas por método convencional y de microondas (efecto de la temperatura).

La temperatura de sinterización por métodos convencionales para los materiales basados para el sistema KNN se ha reportado en el intervalo de los 1000-1150°C [13], [34], [35], sin embargo, es en el intervalo de 1080-1100°C donde obtiene una mayor densidad y propiedades eléctricas. Gaurav et al. [36] reportan densidades del 97% con una temperatura de sinterización de 1080°C, por lo que las densidades obtenidas por ambos métodos de sinterización están muy cercanas a las obtenidas por otros autores.

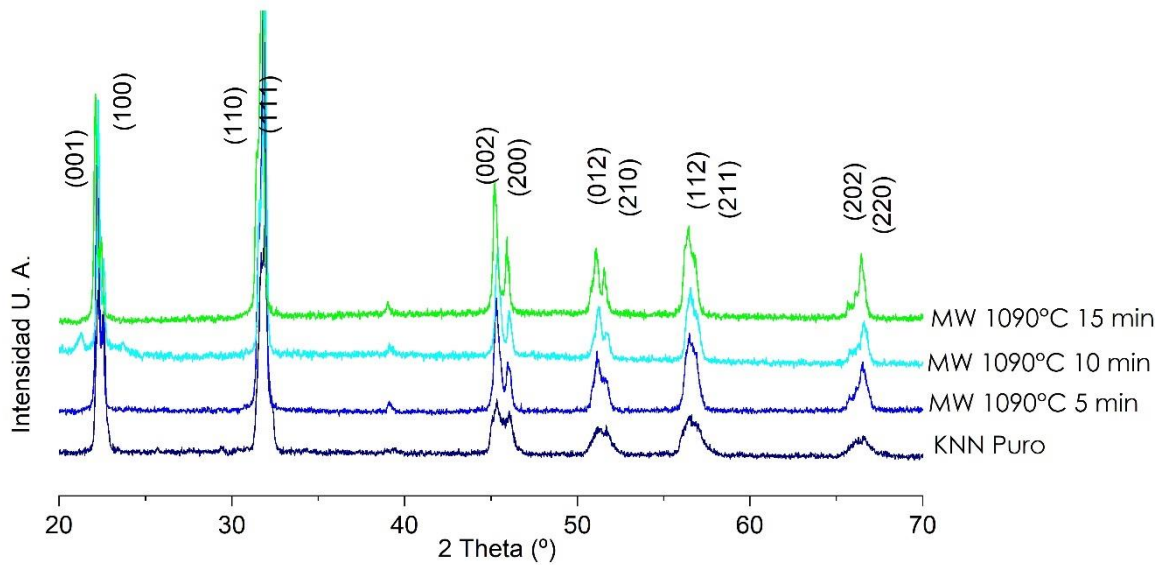


Figura 4.16 Patrones de difracción de rayos X de muestras de KNN sinterizadas a diferentes tiempos mediante microondas

El efecto del tiempo de sinterización en la densidad de los cerámicos procesados por convencional y microondas es mostrado en la figura 4.17. Para las muestras obtenidas mediante microondas, el mayor valor obtenido fue de 93.4% durante un tiempo de sinterización de 10 minutos. Al aumentar el tiempo de sinterización, la densidad no mejora, por lo tanto, no parece existir una relación entre estas variables. El mismo fenómeno fue encontrado por Swain et al. [37] en piezoeléctricos basados en KNN sinterizados por microondas, además, en otros métodos no convencionales, como sinterización por plasma (SPS) [38], la densidad es independiente del tiempo de sinterización a la máxima temperatura.

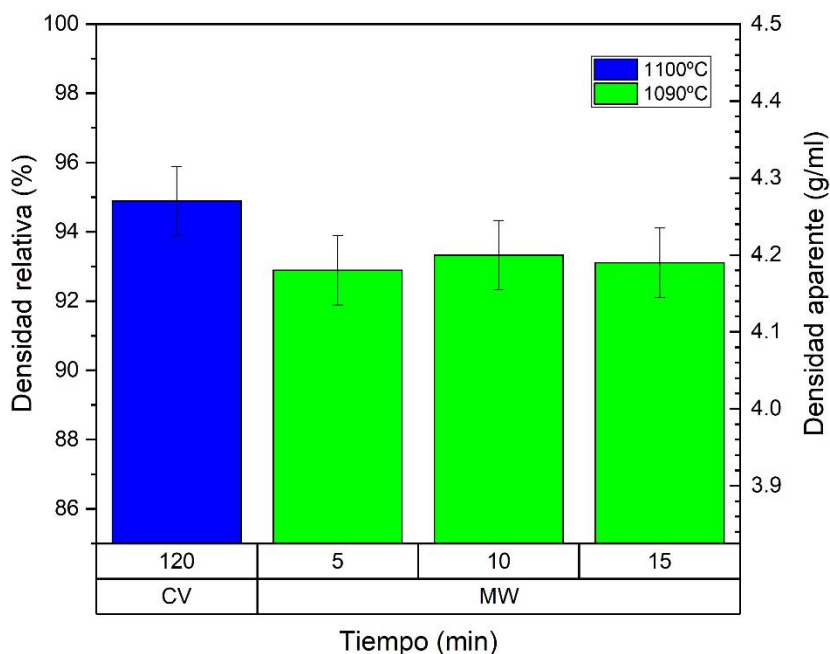


Figura 4.17 Densidad de las muestras de KNN sinterizadas por método convencional y de microondas (efecto del tiempo de sinterización).

Por lo general, en una sinterización convencional, la densidad de las cerámicas piezoeléctricas aumenta con el incremento del tiempo de sinterización [39], [40]. Este aumento en la densidad mejora las propiedades eléctricas [15], [41] debido a variaciones en el tamaño de grano. Además, prolongar el tiempo de sinterización también ayuda a eliminar fases secundarias, como la fase Tetragonal-Bronce de Tungsteno, TTb, y aumenta la tetragonalidad de la fase perovskita [42], [43]. Sin embargo, tiempos muy prolongados de sinterización producen variaciones composicionales que disminuyen drásticamente las propiedades eléctricas, debido a la evaporación de elementos alcalinos [44], [45].

Cuando los materiales son sinterizados mediante microondas se puede apreciar que se alcanza una densidad menor que en el procesamiento convencional. También se puede observar como la densidad aumenta al incrementar la temperatura de sinterización de 1070°C a 1090°C, sin embargo, periodos largos de exposición a las microondas no influyen directamente en la densificación del

material, por lo que 10 minutos de sinterización a 1090°C son suficientes para alcanzar una mayor densidad.

En la figura 4.18 se observan las imágenes FE-SEM de las superficies de fractura de las cerámicas KNN sinterizadas por método convencional y microondas a diferentes condiciones de temperatura. Por el método convencional, figura 4.17a, se observan estructuras cuboidales típicas de la estructura perovskita [46]–[48] sin la presencia de fases secundarias y algunas zonas con poros intergranulares. Las estructuras cuboidales tienen un tamaño en el intervalo de los 1-4 μm , aunque existen granos mayores a 6 μm en los vértices. El tamaño de grano obtenido concuerda con diversos autores, utilizando condiciones similares de sinterización [49]–[51].

Los cerámicos sinterizados por microondas, a una temperatura de 1070°C (figura 4.18b), muestran granos con morfología cuboidal de perovskita, sin embargo, el tamaño de las partículas presenta una distribución bimodal: granos grandes cercanos a las 3 μm , rodeados de granos pequeños de tamaño sub-micrométrico. Además, es posible observar que existen zonas con una mayor porosidad a lo largo de la estructura, indicando que el método de sinterización no ha sido homogéneo. Aunque la temperatura óptima de sinterización es de 1100°C, a temperaturas menores se esperaría una menor densidad como ha sido discutido previamente. Sin embargo, otro factor que disminuye la densidad es la porosidad, por lo que la heterogeneidad estructural, provocada por el método de sinterización, estaría influenciando también el valor de densidad obtenido [52], [53].

Durante la sinterización convencional, los materiales de tipo KNN producen una fase líquida en etapas tempranas de sinterización, la cuál es responsable del crecimiento de grano [5], [15], [54], [55]. Esta fase líquida también ha sido encontrada al procesar los materiales de KNN por microondas y es mostrada en la figura 4.18c, por lo que el mecanismo de sinterización por microondas es muy similar al mecanismo convencional.

Al sinterizar a 1090°C por microondas (figura 4.18d), se observa heterogeneidad estructural ocasionada por la porosidad y la fase líquida, auxiliar en la sinterización de perovskita.

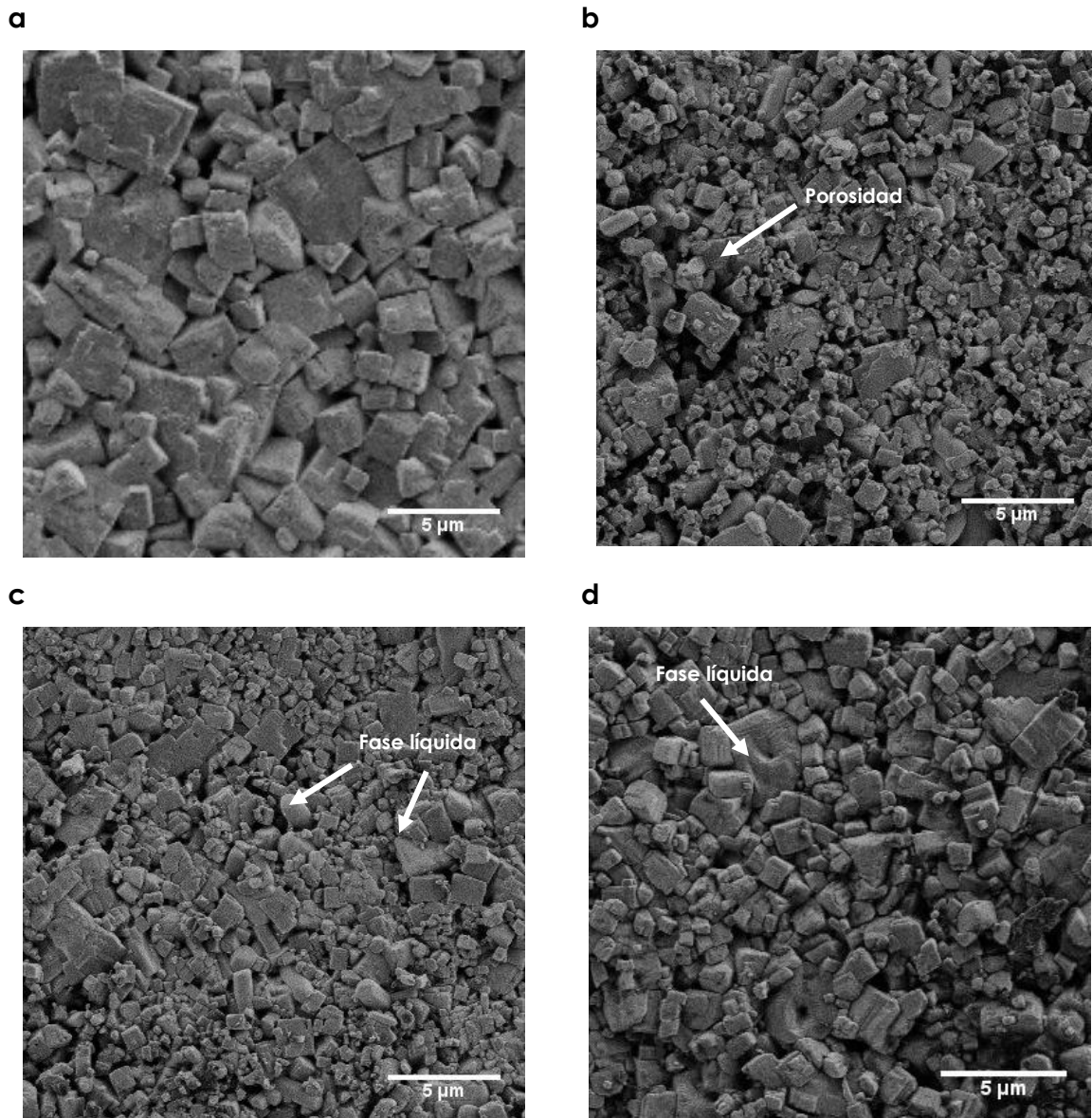


Figura 4.18 Imágenes FE-SEM de las muestras de KNN sinterizadas a diferentes temperaturas a) Convencional 1100°C; Microondas: b) 1070°C, c) 1080°C, d) 1090°C.

La heterogeneidad observada durante la sinterización y caracterizada mediante FESEM, se aprecia también a nivel macroscópico. En la figura 4.19 se observa una

muestra sinterizada por microondas a 1100°C. Sobre la superficie se muestran algunos defectos, ya que algunas zonas se aprecian más densificadas que otras. El mecanismo de sinterización podría estar influenciado por la distribución de las microondas al interior del material, ocasionando las heterogeneidades observadas.

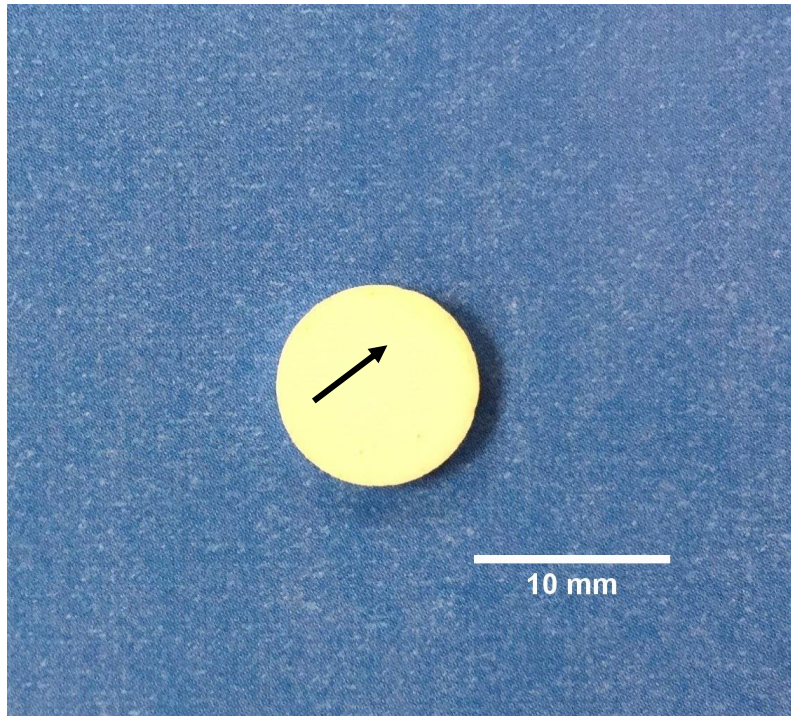


Figura 4.19 Imagen de una muestra sinterizada por microondas a 1100°C por 5 minutos.

4.4 Propiedades eléctricas

4.4.1 Constante dieléctrica a temperatura ambiente.

La medición de la constante dieléctrica a temperatura ambiente es mostrada en la figura 4.20, en función de la frecuencia. La muestra sinterizada por el método convencional presenta mayor permitividad sin dispersión, mientras que los valores de la constante dieléctrica de las muestras sinterizadas por medio de microondas presentan muy bajos valores de permitividad en frecuencias desde 0 a 10MHz.

Los fenómenos observados en las mediciones de la constante dieléctrica en las muestras sinterizadas por microondas pueden ser ocasionados principalmente por los defectos observados por FE-SEM en la estructura de los piezoeléctricos y que

afectan directamente en la densidad del material. Estos defectos ocasionan una disminución en la respuesta dieléctrica de los piezoelectricos debido a la porosidad [37], [56].

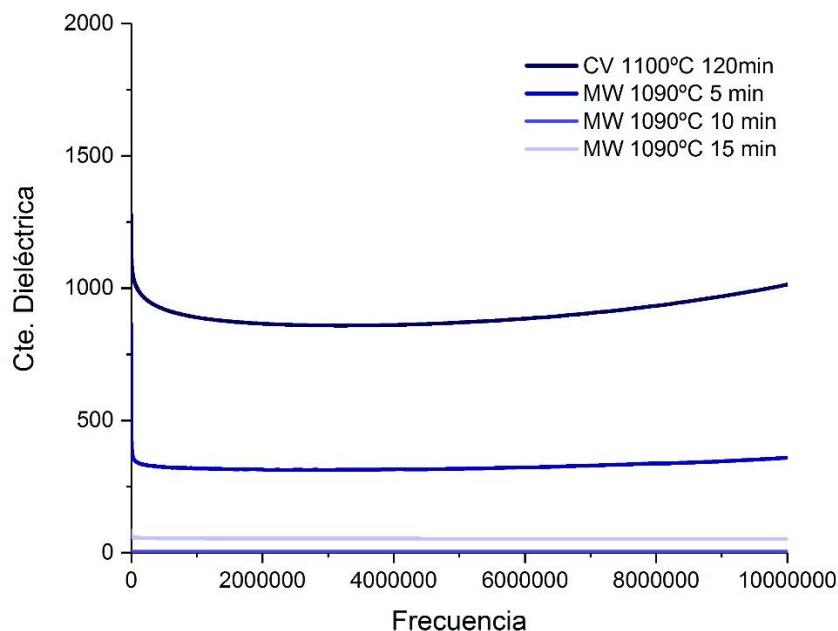


Figura 4.20 Constante dieléctrica a temperatura ambiente de las muestras KNN sinterizadas por convencional y microondas.

4.4.2 Polarización

La polarización frente al campo aplicado esta descrito por los ciclos de histéresis ferroeléctricos. En la figura 4.21a se representa el ciclo de histéresis de la muestra KNN sinterizada a 1100°C-2h mediante el método convencional. El valor máximo alcanzado en presencia del campo externo implica una polarización de saturación (P_s) máxima de $\sim 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Este cerámico retiene una fracción de la polarización inducida al eliminar el campo eléctrico conocida como polarización remanente (P_r) de $\sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Al aplicar un campo eléctrico en el sentido opuesto a la inicial, se invierte el sentido del vector de polarización, fenómeno conocido como conmutación. El campo necesario para lograr la conmutación es conocido como campo coercitivo (E_c) y tiene un valor en la muestra de $\sim 17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Los materiales de tipo KNN son materiales policristalinos, formados por orientaciones cristalinas ordenadas al azar y separados por bordes de grano. Cada grano puede llegar a ser un monodominio, pero normalmente presentan en su interior una estructura de dominios. Mediante la aplicación de un campo eléctrico suficientemente grande se induce una polarización a través del movimiento de las paredes del dominio.

Para las muestras sinterizadas por microondas, figura 4.21b-d, los ciclos ferroeléctricos tienen un comportamiento diverso al de las muestras sinterizadas por convencional. En la muestra sinterizada a 1090°C-5min, la polarización de saturación es menor que la polarización remanente, indicando fenómenos de conducción [21], [57], [58]. Esto significa que la muestra se comporta como un conductor y pierde su capacidad ferroeléctrica. Al aumentar el campo eléctrico externo a 2000 V, la muestra se convierte en un conductor. Este mismo fenómeno ocurre en las muestras sinterizadas a 1090°C, 10 y 15 min, figuras c y d, respectivamente. Estos fenómenos de conductividad son atribuidos a la orientación al azar de los defectos polarizados, junto al desarrollo de la orientación de defectos polares [59]. Estos defectos son los observados mediante FE-SEM en la estructura cristalina, por lo que la baja respuesta ferroeléctrica podría atribuirse a la heterogeneidad generada por la sinterización utilizando el microondas en las muestras sinterizadas durante diferentes tiempos de procesamiento.

Se ha demostrado que existen otros factores que limitan la respuesta ferroeléctrica de los cerámicos: bajas densidades [37], [56], la presencia de fase líquida [60] y las fases secundarias [61].

Estas características también han sido encontradas en las muestras sinterizadas por microondas, por lo que la respuesta podría verse afectada por la presencia de estos factores. Fenómenos similares han sido obtenidos por Sridevi et al [37] en materiales de tipo KNN sinterizados por microondas multimodo. Sridevi atribuye la disminución de la Polarización remanente a la disminución de tiempo de sinterización, ya que se genera una mayor cantidad de fase líquida disminuyendo la densidad y el tamaño de grano. La disminución de la densidad fue observada en las muestras sinterizadas por microondas, ocasionada por una sinterización

heterogénea. Por lo que este comportamiento estaría influenciado por el método de sinterización.

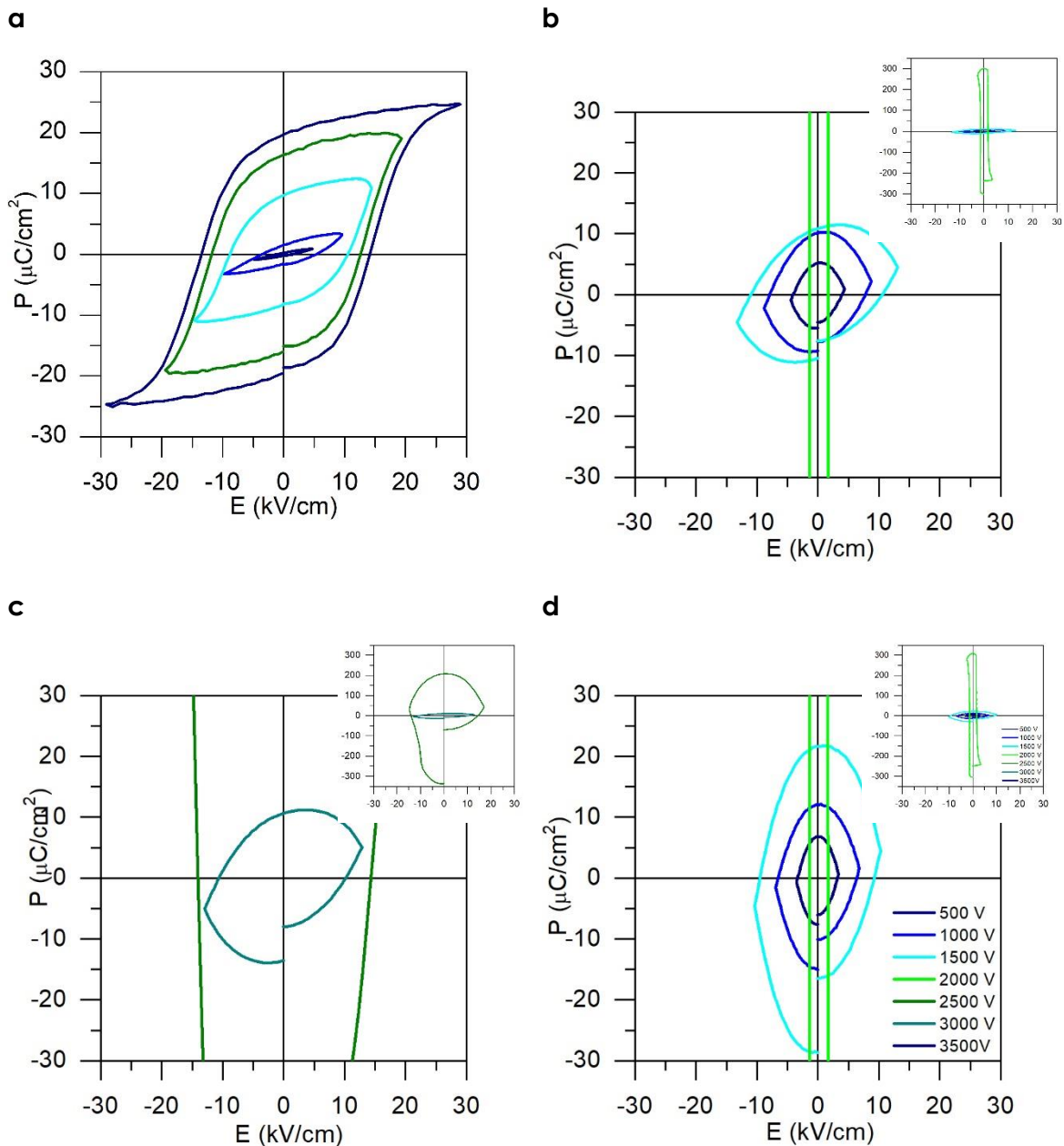


Figura 4.21 Ciclos de histéresis ferroeléctrica para las muestras sinterizadas por: a) Convencional a 1100°C, Microondas: b) 1090°C-5 min, c) 1090°C-10 min y d) 1090°C-15 min.

4.4.3 Constante piezoeléctrica

La figura 4.22 muestra la constante piezoeléctrica d_{33} obtenida de los cerámicos sinterizados por el método convencional y microondas. Por el método

convencional la d_{33} tiene valores de ~ 126 pC/N, muy similares a los reportados por otros autores [62]–[65]. Las muestras sinterizadas por microondas exhiben constantes piezoeléctricas cercanas a los ~ 10 pC/N.

Al igual que los valores de las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas, la constante piezoeléctrica se ve afectada por los defectos ocasionados debido a la heterogeneidad de la sinterización del microondas monomodo. Los fenómenos de conducción observados en los ciclos de histéresis limitan los valores de la constante piezoeléctrica ya que el material actúa como un conductor y no como un piezoeléctrico.

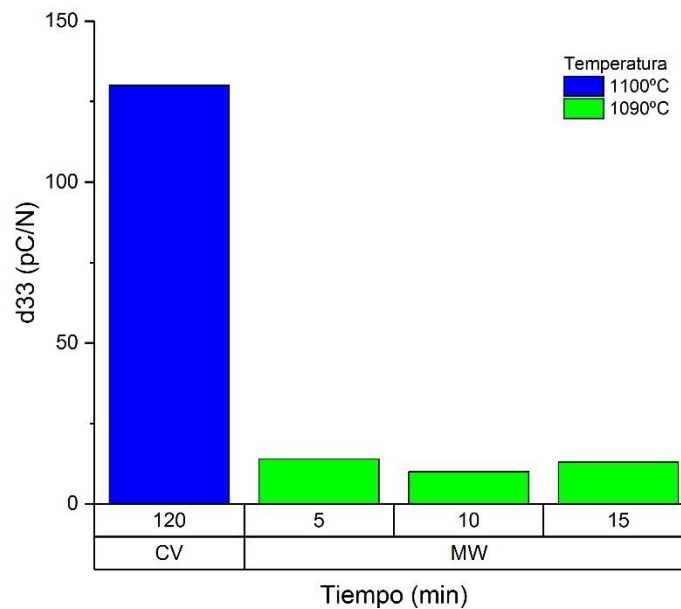


Figura 4.22 Constante piezoeléctrica de las muestras de KNN sinterizadas por convencional y microondas.

4.5 Conclusiones

Los resultados de este capítulo sugieren que la síntesis de materiales basados en KNN mediante microondas monomodo es posible. Se han establecido las condiciones de síntesis y sinterización dentro de la cavidad del del microondas monomodal para el procesamiento de este tipo de materiales.

Durante la síntesis de materiales piezoeléctricos basados en KNN auxiliada por microondas monomodal, el tiempo de síntesis fue significativamente reducido en comparación con el procesamiento convencional. Sin embargo, debido a la variación de los mecanismos que acompaña el calentamiento por microondas, los materiales resultantes mostraron diferencias significantes con el procesamiento convencional en la formación de fases, geometría de la estructura cristalina y composición en la fase perovskita.

Por otro lado, durante la sinterización aplicando radiación electromagnética, se mostraron heterogeneidades durante la densificación, promoviendo la formación de áreas no densificadas y por lo tanto una reducción en las propiedades eléctricas del material. Sin embargo, los resultados estructurales obtenidos, muestran que la sinterización por microondas pudiera ser cercana a los obtenidos mediante sinterización convencional en términos del tamaño de grano, densidad y composición química.

4.6 Referencias

- [1] A. Gomez, A. Jayakumar, and N. Mahinpey, "Experimental Verification of the Reaction Mechanism of Solid K_2CO_3 during Postcombustion CO_2 Capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 41, pp. 11022–11028, Oct. 2016.
- [2] T. Rojac, M. Kosec, P. Šegedin, B. Malič, and J. Holc, "The formation of a carbonato complex during the mechanochemical treatment of a Na_2CO_3 – Nb_2O_5 mixture," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 33–34, pp. 2987–2995, Nov. 2006.
- [3] F. Rubio-Marcos, J. J. J. Romero, M. S. S. Martín-Gonzalez, and J. F. F. Fernández, "Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 13, pp. 2763–2771, Oct. 2010.
- [4] M. J. Harris and E. K. H. Salje, "The incommensurate phase of sodium carbonate: an infrared absorption study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 4, no. 18, pp. 4399–4408, May 1992.
- [5] M. Feizpour, T. Ebadzadeh, and D. Jenko, "Synthesis and characterization of lead-free piezoelectric $(K_{0.50}Na_{0.50})NbO_3$ powder produced at lower calcination temperatures: A comparative study with a calcination temperature of 850 °C," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1595–1603, Jun. 2016.
- [6] B. Malic, D. Jenko, J. Holc, M. Hrovat, and M. Kosec, "Synthesis of Sodium Potassium Niobate: A Diffusion Couples Study," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 6, pp. 1916–1922, Jun. 2008.
- [7] I. Coondoo, N. Panwar, and A. Kholkin, "Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 03, no. 02, p. 1330002, Apr. 2013.
- [8] P. K. Heda, D. Dollimore, K. S. Alexander, D. Chen, E. Law, and P. Bicknell, "A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate," *Thermochim. Acta*, vol. 255, pp. 255–272, May 1995.
- [9] T. Rojac, M. Kosec, B. Malic, and J. Holc, "Mechanochemical synthesis of

- NaNbO₃, KNbO₃ and K_{0.5}NaNbO₃," *Sci. Sinter.*, vol. 37, pp. 61–67, 2005.
- [10] N. Duc Van, "Effects of Processing Parameters on the Synthesis of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Nanopowders by Reactive High-Energy Ball Milling Method," *Sci. World J.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014.
- [11] K. Chen and Y. Jiao, "Effects of Ge⁴⁺ acceptor dopant on sintering and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoceramics," *Front. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 59–65, Mar. 2017.
- [12] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, and J. F. Fernandez, "Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4125–4129, 2007.
- [13] Y. Zhen and J.-F. Li, "Normal Sintering of (K,Na)NbO₃-Based Ceramics: Influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3669–3675, Dec. 2006.
- [14] E. Vela, M. Peiteado, F. García, A. C. Caballero, and J. F. Fernández, "Sintering behaviour of steatite materials with barium carbonate flux," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 7, pp. 1325–1329, Sep. 2007.
- [15] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, and J. F. F. Fernandez, "Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4125–4129, Jan. 2007.
- [16] H. Yang, Y. Lin, J. Zhu, and F. Wang, "An efficient approach for direct synthesis of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ powders," *Powder Technol.*, vol. 196, no. 2, pp. 233–236, Dec. 2009.
- [17] Z. Fu *et al.*, "Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12893–12897, Oct. 2017.
- [18] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*,

- vol. 85, no. 18, pp. 4121–4123, Nov. 2004.
- [19] T. Rojac *et al.*, “BiFeO₃ Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical Properties,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 7, pp. 1993–2011, Jul. 2014.
- [20] S. Suntaropas, P. Thonglor, and N. Albutt, “Phase Transition and Microstructure Development of BaTiO₃ by Thermal Development of BaTiO₃ by Thermal Decomposition method,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 879, pp. 13–17, Mar. 2018.
- [21] M. G. Navarro-Rojero, J. J. Romero, F. Rubio-Marcos, and J. F. Fernandez, “Intermediate phases formation during the synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂ by solid state reaction,” *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 4, pp. 1319–1325, May 2010.
- [22] W. E. Lee and W. M. Rainforth, *Ceramic microstructures: property control by processing*. Chapman & Hall, 1994.
- [23] L. A. Celi Apolo, “Microestructura y propiedades de materiales cerámicos de PZT preparados a partir de polvo modificado superficialmente con fósforo,” Jun. 2000.
- [24] R. López, F. González, and M. E. Villafuerte-Castrejón, “Structural and electrical characterization of (K_{0.48}Na_{0.52})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.85}Ta_{0.15}O₃ synthesized by spray drying,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 6, pp. 1549–1553, Apr. 2010.
- [25] C. K. I. Tan, Y. Jiang, D. C. C. Tan, K. Yao, and T. Sritharan, “Reaction Kinetics for Lead-Free 0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.06LiNbO₃ Ceramic Synthesis with Ultrasonic Irradiation,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. S1, pp. E43–E48, Jan. 2015.
- [26] S. J. Chipera, D. L. Bish, S. J. Chipera, and D. L. Bish, “Fitting Full X-Ray Diffraction Patterns for Quantitative Analysis: A Method for Readily Quantifying Crystalline and Disordered Phases,” *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 03, no. 01, pp. 47–53, Apr. 2013.
- [27] F. Madaro, R. Sæterli, J. R. Tolchard, M.-A. Einarsrud, R. Holmestad, and T. Grande, “Molten salt synthesis of K₄Nb₆O₁₇, K₂Nb₄O₁₁ and KNb₃O₈

- crystals with needle- or plate-like morphology," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 5, pp. 1304–1313, Feb. 2011.
- [28] J. Kroupa, J. Petzelt, B. Malic, and M. Kosec, "Electro-optic properties of KNN–STO lead-free ceramics," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 5, pp. 679–681, Mar. 2005.
- [29] L. Liu, H. Fan, L. Fang, X. Chen, H. Dammak, and M. P. Thi, "Effects of Na/K evaporation on electrical properties and intrinsic defects in $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 138–141, Sep. 2009.
- [30] R. Singh, K. Kambale, A. R. Kulkarni, and C. S. Harendranath, "Structure composition correlation in KNN–BT ceramics – An X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigation," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 2–3, pp. 905–908, Mar. 2013.
- [31] J. Yoo *et al.*, "Piezoelectric and Dielectric Properties of $(\text{LiNaK})(\text{NbTaSb})\text{O}_3$ Ceramics with Variation in Poling Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 9B, pp. 7444–7448, Sep. 2006.
- [32] T. Maeda, N. Takiguchi, M. Ishikawa, T. Hensel, and T. Morita, "(K,Na)NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics synthesized from hydrothermal powders," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 2, pp. 125–128, Jan. 2010.
- [33] B. Ponraj, R. Bhimireddi, and K. B. R. Varma, "Effect of nano- and micron-sized $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ fillers on the dielectric and piezoelectric properties of PVDF composites," *J. Adv. Ceram.*, vol. 5, no. 4, pp. 308–320, Dec. 2016.
- [34] C.-W. Ahn *et al.*, "Sintering Behavior of Lead-Free (K,Na)NbO₃ - Based Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 2033–2038, Sep. 2009.
- [35] K. Wang and J.-F. Li, "(K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement," *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, no. 1, pp. 24–37, Mar. 2012.
- [36] G. Vats and R. Vaish, "Selection of optimal sintering temperature of

- $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics for electromechanical applications," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 2, no. 1, pp. 5–10, Mar. 2014.
- [37] S. Swain, P. Kumar, D. K. Agrawal, and Sonia, "Dielectric and ferroelectric study of KNN modified NBT ceramics synthesized by microwave processing technique," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 3205–3210, Apr. 2013.
- [38] M. Bah, F. Giovannelli, F. Schoenstein, G. Feuillard, E. Le Clezio, and I. Monot-Laffez, "High electromechanical performance with spark plasma sintering of undoped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 7473–7480, Jun. 2014.
- [39] W. Wang, Z. Fu, H. Wang, and R. Yuan, "Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 7, pp. 1045–1049, Jul. 2002.
- [40] M. J. Hoffmann *et al.*, "Influence of the A/B Stoichiometry on Defect Structure, Sintering, and Microstructure in Undoped and Cu-Doped KNN," in *Lead-Free Piezoelectrics*, New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 209–251.
- [41] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, J. Zhu, and J. Wang, "Effect of dwell time during sintering on piezoelectric properties of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ lead-free ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 41, pp. L359–L361, Oct. 2011.
- [42] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, T. Merle-Méjean, and J. F. Fernandez, "Role of sintering time, crystalline phases and symmetry in the piezoelectric properties of lead-free KNN-modified ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 1, pp. 91–97, Sep. 2010.
- [43] H. Wang, X. Zhai, J. W. Xu, C. L. Yuan, and M. H. Jinag, "Effects of Sintering Time on Structure and Properties of $0.997(KNN-LS-BF)-0.003V_2O_5$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Adv. Mater. Res.*, vol. 602–604, pp. 522–525, Dec. 2012.
- [44] D. S. Lee, S. J. Jeong, M. S. Kim, and K. H. Kim, "Effect of Sintering Time on Strain in Ceramic Composite Consisting of $0.94Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.25})_{0.5}TiO_3-0.06BiAlO_3$ with $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 2R, p. 021801, Feb. 2013.

- [45] K. Chen, Y. Jiao, Y. Zhao, Y. Gao, X. Zhang, and L. An, "Non-contact electric field-enhanced abnormal grain growth in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12343–12347, Oct. 2017.
- [46] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, "Sintering and Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics with Newly Developed Sintering Aid," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 1A, pp. 258–263, Jan. 2005.
- [47] D. Lin, K. W. Kwok, K. H. Lam, and H. L. W. Chan, "Structure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $LiSbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 7, p. 074111, Apr. 2007.
- [48] Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, and L. Wei, "Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiSbO_3$ ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 432, no. 1–2, pp. 292–298, Sep. 2006.
- [49] P.-S. Cheng, Y.-H. Lin, W.-R. Chen, W.-C. Chang, and C.-F. Yang, "A Novel Calcining Method Used to Fabricate the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 458, no. 1, pp. 221–226, Jan. 2014.
- [50] I. Smeltete, M. Dambekalne, M. Livinsh, M. Duce, A. Mishnov, and V. Zauls, "SINTERING OF LEAD-FREE $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ BASED SOLID SOLUTION," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 108, no. 1, pp. 46–56, Oct. 2009.
- [51] B. Malic, D. Jenko, J. Bernard, J. Cilensek, and M. Kosec, "Synthesis and Sintering of $(K,Na)NbO_3$ Based Ceramics," *MRS Proc.*, vol. 755, p. DD4.4, Jan. 2002.
- [52] J. Acker, H. Kungl, and M. J. Hoffmann, "Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 5, pp. 1270–1281, Feb. 2010.
- [53] J. G. Fisher and S.-J. L. Kang, "Microstructural changes in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics sintered in various atmospheres," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 12, pp. 2581–2588, Sep. 2009.

- [54] A. B. Haugen, F. Madaro, L. P. Bjørkeng, T. Grande, and M. A. Einarsrud, "Sintering of sub-micron $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ powders fabricated by spray pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 5, pp. 1449–1457, 2015.
- [55] K. Chen, Y. Jiao, Y. Zhao, Y. Gao, X. Zhang, and L. An, "Non-contact electric field-enhanced abnormal grain growth in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12343–12347, Oct. 2017.
- [56] A. Safari and M. Hejazi, "Lead-Free KNN-Based Piezoelectric Materials," in *Lead-Free Piezoelectrics*, New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 139–175.
- [57] L. Liu *et al.*, "Effects of (La, Sr) co-doping on electrical conduction and magnetic properties of $BiFeO_3$ nanoparticles," *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 9, p. 097801, Sep. 2016.
- [58] M. A. Alzamil, K. Alfaramawi, S. Abboudy, and L. Abulnasr, "Electrical conduction hysteresis in carbon black-filled butyl rubber compounds," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 32, no. 09, p. 1850100, Apr. 2018.
- [59] M. G. Navarro Rojero, "Influencia de las Fases Secundarias en la Microestructura y Propiedades, en Materiales Cerámicos de $Bi_4Ti_3O_{12}$," Universidad Autónoma de Madrid, 2009.
- [60] C. Wattanawikkam, N. Vittayakorn, and T. Bongkarn, "Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method," *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. S399–S403, May 2013.
- [61] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. G. Navarro-Rojero, and J. F. Fernandez, "Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 14, pp. 3045–3052, 2009.
- [62] L. A. Ramajo, J. Taub, and M. S. Castro, "Influencia de la adición de CuO sobre las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de cerámicos $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$," *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 18, no. 4, pp. 1483–1490, Dec. 2013.
- [63] M. Dolhen, A. Mahajan, R. Pinho, M. E. Costa, G. Trolliard, and P. M. Vilarinho,

- "Sodium potassium niobate ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, KNN) thick films by electrophoretic deposition," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 4698–4706, Dec. 2015.
- [64] Y. Zhou, J. Yu, M. Guo, and M. Zhang, "Microwave Hydrothermal Synthesis and Piezoelectric Properties Investigation of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Lead-Free Ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 404, no. 1, pp. 69–75, Oct. 2010.
- [65] L. Jiang *et al.*, "Enhanced electrical properties and good thermal stability in $K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3$ - $LiNbO_3$ - $BiAlO_3$ lead-free piezoceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 8500–8509, Jun. 2017.

Capítulo 5. Procesamiento de cerámicos piezoeléctricos basados en el compuesto $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$.

En la figura 5.1 se muestra el análisis termogravimétrico realizado a la mezcla de polvos KNLNTS sin calcinar y su correspondiente derivada, realizado a una velocidad de calentamiento de 3°C/min. El primer pico, a 96°C, corresponde con la pérdida de agua con una diferencia de peso del 8%. El segundo pico, a 192°C, corresponde con la reacción de descomposición de carbonato hidratado a carbonato anhidro con un 1.7% de peso. El tercer y cuarto pico corresponden con la descomposición de carbonatos a óxidos, que ocurre en el intervalo de temperaturas de 400-760°C. A partir de 760°C, no se presenta ninguna otra pérdida de peso, indicando el fin de la reacción. La temperatura obtenida concuerda con la temperatura de calcinación reportada por otros autores y que se encuentra en el intervalo de los 700-800°C [1], [2]. A partir de esta información, se seleccionaron las temperaturas de 700, 750 y 800°C para realizar estudios de calcinación mediante el método convencional y de microondas.

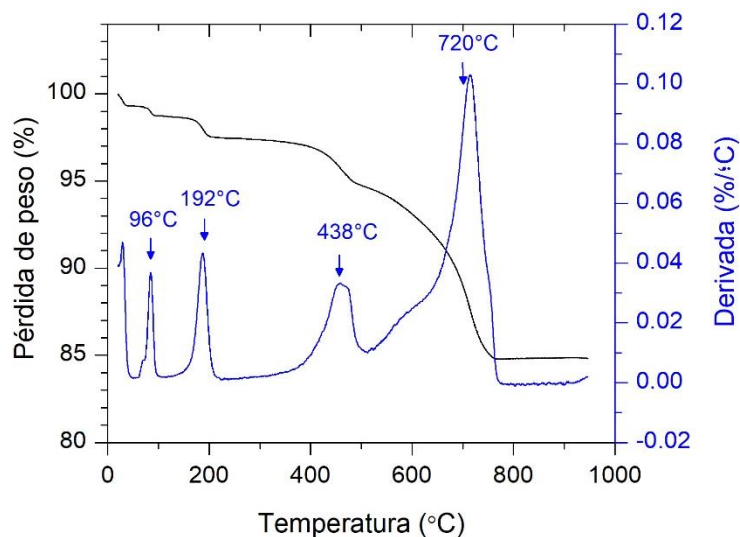


Figura 5.1 Análisis TG de los polvos KNLNTS sin calcinar.

En la tabla 5.1 se resumen los datos de la información obtenida mediante TG. La pérdida de peso total es de 15.3%. Al eliminar las pérdidas por absorción de agua, correspondientes a los picos a 96 y 192°C, la pérdida de peso durante la reacción es de 12.7%, consistente con la pérdida teórica 11.7% [3], [4] y que corresponde con la pérdida de CO₂ de los carbonatos, de acuerdo a la reacción de formación descrita anteriormente.

Tabla 5.1 Pérdidas de peso de los polvos KNLNTS sin calcinar.

| Temperatura (°C) | Diferencia de peso (%) | Pérdida acumulada (%) | Reacción o transformación | Referencias |
|------------------|------------------------|-----------------------|--|-------------|
| 96 | -0.8 | 0.8 | Pérdida de H ₂ O | [5] |
| 192 | -1.7 | 2.5 | Reacción de descomposición $AHCO_3 \rightarrow A_2CO_3 + H_2O + CO_2$ | [6] |
| 438 | -2.7 | 5.2 | Reacción de descomposición A ₂ CO ₃ | [7] |
| 720 | -10.1 | 15.3 | $\rightarrow A_2O_3 + CO_2$ | |

5.1. Síntesis de KNLNTS por el método convencional

5.1.1. Efecto de la temperatura de síntesis

En la figura 5.2, se muestran los patrones de difracción de rayos X de los polvos calcinados mediante el método convencional a diferentes temperaturas utilizando una velocidad de calentamiento de 3°C/min. En la parte inferior de la gráfica se observan los picos correspondientes a los precursores, óxidos y carbonatos, descritos en la sección de metodología.

La síntesis a 700°C durante 2 horas promueve la formación de fase perovskita con coexistencia de simetrías ortorrómbica y tetragonal. Esto se manifiesta por la separación existente entre los picos (002) y (200) localizados en el intervalo de los ángulos 2 theta 44-47° [8], [9] Estos picos son anchos debido al tamaño del cristalito del orden de nanómetros y a la presencia de fase amortizada.

Al aumentar la temperatura de calcinación, se aprecia una evolución en los picos de difracción que se traduce en un aumento de la cristalinidad y del tamaño de la

partícula de la fase perovskita, además de un incremento del tamaño de cristal [10]. A 800°C se muestra una estructura con predominante estructura ortorrómbica, debido a la marcada intensidad del pico 002. Al aplicar este método de síntesis no se identifican la presencia de fases secundarias.

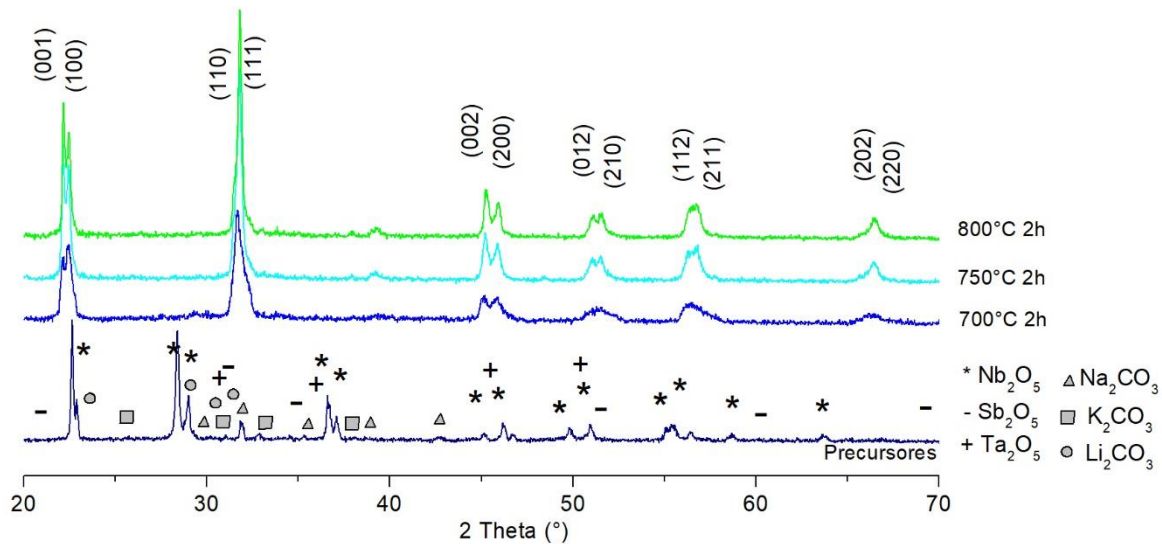


Figura 5.2 Patrones de difracción de rayos X de los polvos KNLNTS sintetizados por método convencional a diferentes temperaturas.

5.1.2 Efecto del tiempo de síntesis

La figura 5.3 muestra los patrones de difracción obtenidos de los polvos calcinados durante 2 y 5 horas aplicando el método convencional. Los picos existentes corresponden con la formación de fase perovskita sin presencia de fases secundarias. La simetría de la fase involucra la coexistencia de las fases ortorrómbica y tetragonal, aunque predomina la fase ortorrómbica, debido una mayor intensidad del pico (002) [11]. Al incrementar el tiempo de calcinación de 2 a 5 horas, se presenta predominante estructura ortorrómbica.

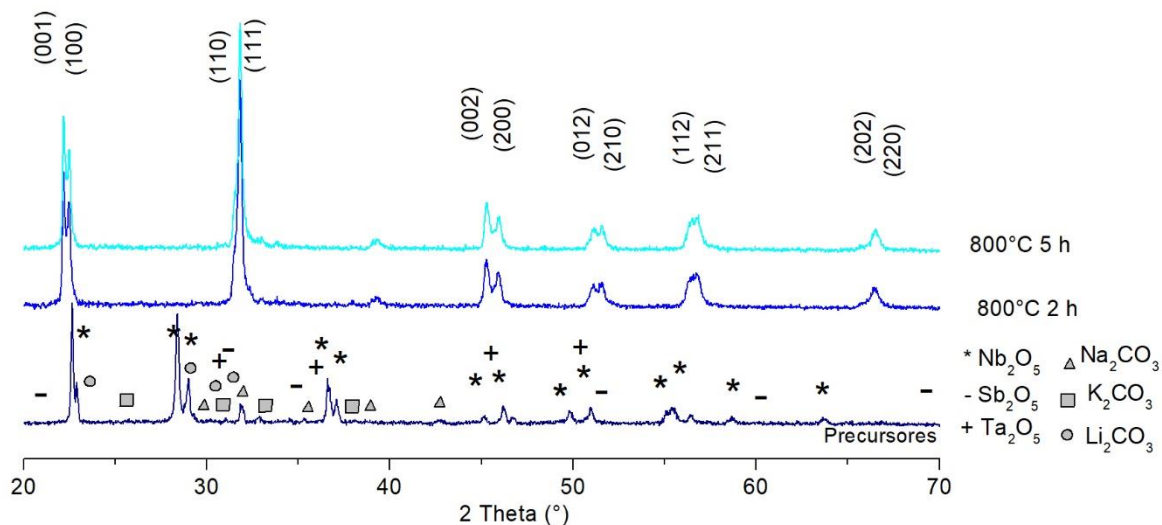


Figura 5.3 Patrones de difracción de rayos X de los polvos KNLNTS sintetizados por método convencional a 2 y 5 horas de calcinación.

5.2. Síntesis de KNLNTS por medio de Microondas

5.2.1. Efecto de la temperatura de síntesis

En la figura 5.4 se aprecian los picos de difracción de rayos X de las muestras de KNLNTS calcinados por microondas a diferentes temperaturas durante un tiempo de 10 minutos a la máxima temperatura. Es posible observar la presencia de los picos correspondientes con la formación de perovskita. La geometría dominante es tetragonal, debido a una mayor intensidad del pico (200) con respecto al pico (002), el cual está relacionado con la geometría ortorrómbica.

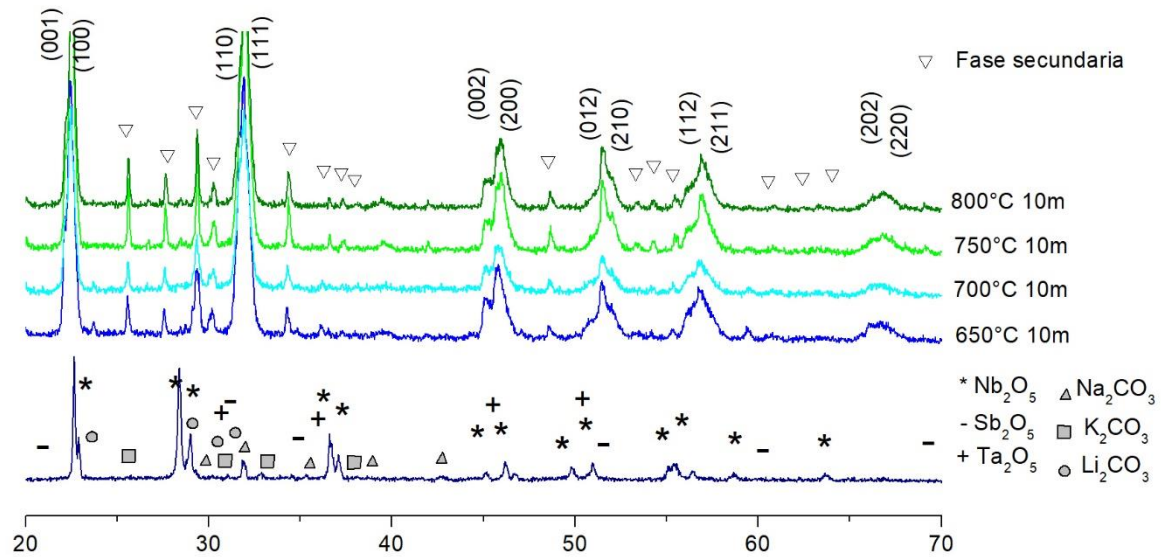


Figura 5.4 Patrones de difracción de rayos X de los polvos KNLNTS sintetizados por medio de microondas a diferentes temperaturas de sinterización.

Adicionalmente a la fase perovskita, es posible observar la presencia de otras fases. Estas, pueden ser residuos de fases transitorias o fases secundarias. La identificación de dichas fases puede ser un tanto complejo, debido a que los picos principales en la mayoría de ellas, están localizados muy cerca de las fases KNN, además de que las fracciones masa volumen es bajo, por lo que es complejo detectarlas adecuadamente. Sin embargo, una aproximación a la identificación de las fases secundarias/transitorias es mostrada en la figura 5.5 [12].

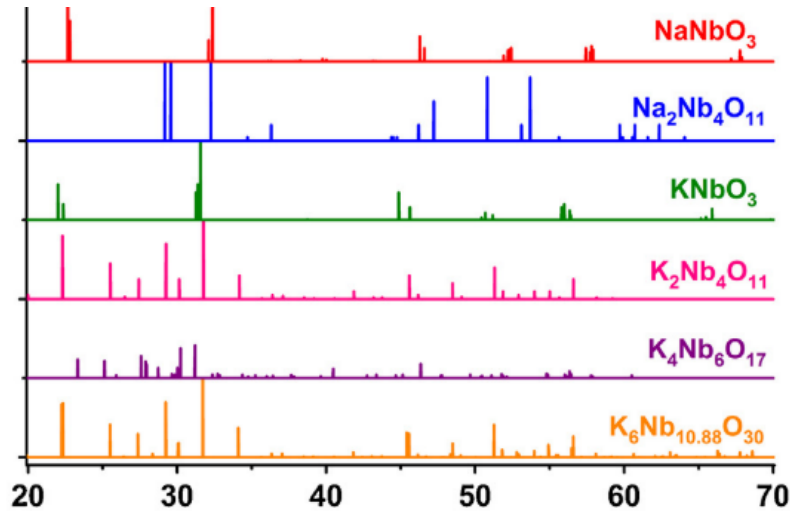


Figura 5.5 Patrones de difracción de posibles fases secundarias/transitorias durante la calcinación de KNLNTS por medio de microondas [12].

La formación de las fases secundarias durante la calcinación puede deberse a diversos factores, como ha sido descrito en el capítulo 4. Sin embargo, en sistemas complejos como el KNLNTS, la presencia de las fases secundarias/transitorias encontradas puede tener una mayor influencia en la velocidad de calentamiento durante la síntesis sobre la cual influye la cinética de la reacción de formación del compuesto piezoeléctrico. Durante una síntesis convencional, los tiempos largos de procesado producen procesos de difusión entre los iones de los carbonatos dentro de la estructura de los óxidos, sin embargo, durante un tiempo corto de calcinación mediante microondas, se obtiene la formación de las fases secundarias observadas.

Para determinar la influencia de la velocidad de calentamiento en la reacción de calcinación de este tipo de sistemas, se realizaron análisis TGA/DSC aplicando diferentes velocidades de calentamiento.

En la figura 5.6a se muestran las curvas de TGA realizadas a la mezcla de polvos de KNLNTS sin calcinar a 3, 5, 10, 20 y 30 °C/min. Las curvas coinciden con una pérdida de peso del 11.7%, muy cercana a la teórica. Sin embargo, es posible observar que, al aumentar la velocidad de calentamiento, se requiere de una mayor temperatura para completar la reacción. Esto es confirmado al obtener la derivada de las curvas que se muestran en la figura 5.6b. El pico a 438°C con una

velocidad de calentamiento de 3°C/min corresponde con el inicio de la transición de $A_2CO_3 \rightarrow AO_3$, el cual al aumentar la velocidad de calentamiento a 40 °C/min, aumenta hasta 500°C.

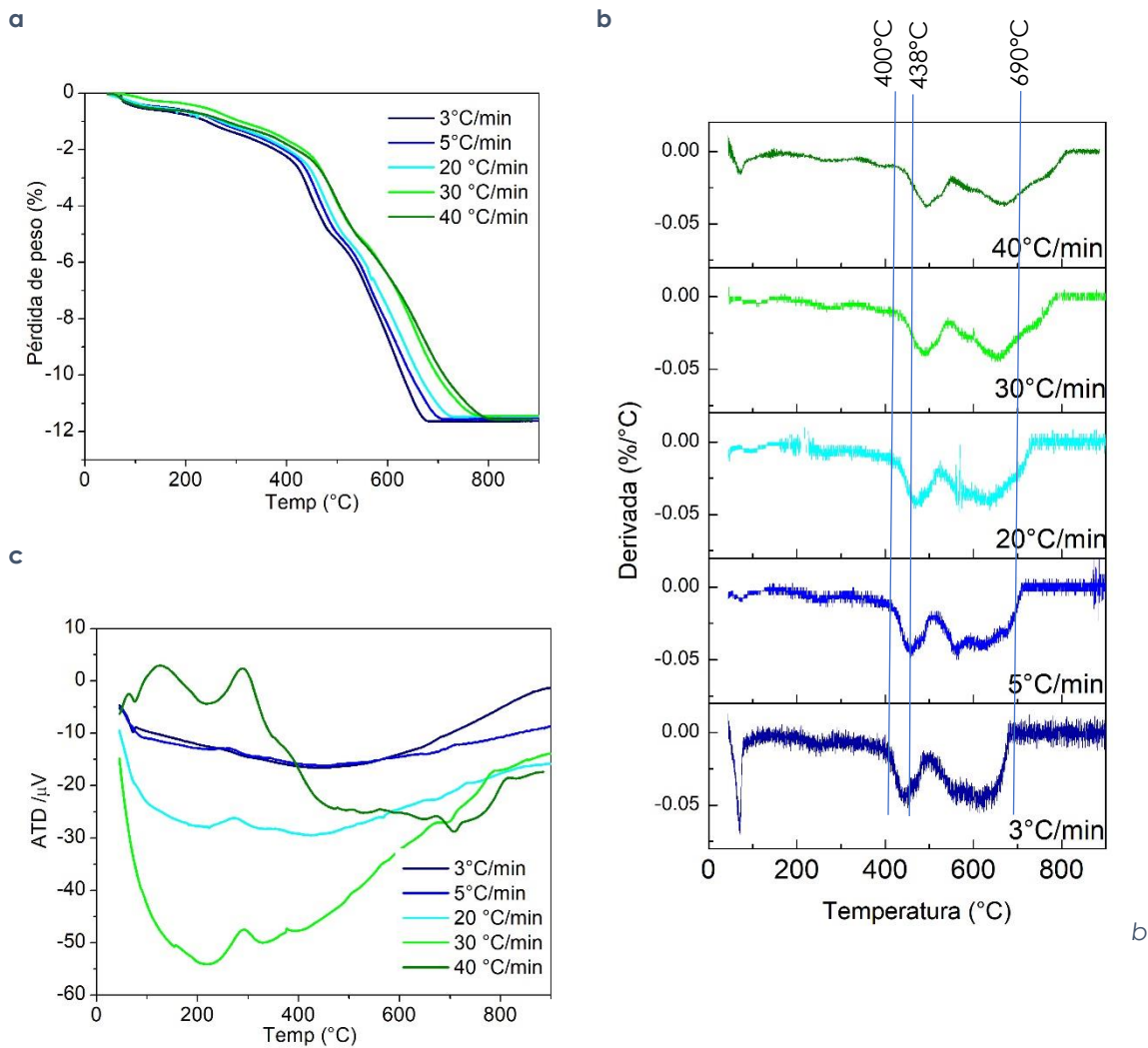


Figura 5.6 a) TGA y b) Derivada, c) ATD de la mezcla de precursores de KNLNTS a diferentes velocidades de calentamiento.

El intervalo transición de carbonatos a óxidos, que involucra la liberación de CO₂, ocurre en el intervalo de los 400 a 690°C cuando se aplican velocidades de 3°C, típicas del procesamiento convencional, sin embargo, al aumentar la velocidad

de calentamiento a 40°C/min el intervalo aumenta 30°C y termina en 800°C, donde se puede apreciar el fin de la transformación.

En la figura 5.6c se muestra el análisis térmico diferencial aplicado a diferentes temperaturas. Con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, la reacción de calcinación presenta 4 picos endotérmicos que coinciden con los picos identificados mediante el análisis TGA, los cuales han sido descritos en la tabla 5.1. Sin embargo, al aumentar la velocidad los picos de las reacciones de formación de la perovskita se vuelven más endotérmicos, indicando que las reacciones no son completadas. A partir de estos picos, se forman nuevas reacciones que pueden estar involucradas con la formación de fases secundarias y o transitorias.

Con una velocidad de 40 °C/min, la reacción de formación involucra picos exotérmicos, en la formación de diferentes fases. Estos picos corresponden con los encontrados mediante la derivada del ATG, indicando que la formación de la perovskita se ha desestabilizado, dando lugar a diversas reacciones que involucran fases secundarias.

Malic et al. [13], determinaron que el proceso de formación de los compuestos basados en KNN se produce por la difusión de los iones alcalinos y oxígeno en el óxido de niobio, además de que, la formación de la perovskita se produce en la interface entre una fase transitoria y el óxido de niobio, como ha sido descrito en el Capítulo 4, por lo que diferentes velocidades de difusión pueden provocar gradientes de concentración provocando la formación de las fases secundarias encontradas durante la sinterización.

Las fases secundarias/transitorias encontradas por medio de DRX, pueden ser atribuibles a la alta velocidad de calentamiento de las microondas, como en el caso de los materiales $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ que fueron descritos en el Capítulo 4. Por lo que la aplicación de altas velocidades de calentamiento, modifica la capacidad de difusión de los elementos alcalinos promoviendo la formación de fases secundarias.

5.2.2. Efecto del tiempo de síntesis

Diversos artículos sugieren [4], [13] que aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación pudieran disminuir los gradientes de concentración química de los materiales basados en KNN, disminuyendo la presencia de fases secundarias, por lo que se realizaron pruebas aumentando el tiempo de calcinación a 10, 20 y 30 minutos por medio de microondas.

En la figura 5.7 se observan los patrones de difracción de rayos X de los polvos KNLNTS calcinados a 800°C durante 10, 20 y 30 minutos. Es posible observar la presencia de las fases secundarias/transitorias descritas previamente, por lo que mayores tiempos de calcinación no eliminan dichas fases. Una cuantificación de las fases no ha sido posible debido a la complejidad en la identificación de las fases presentes.

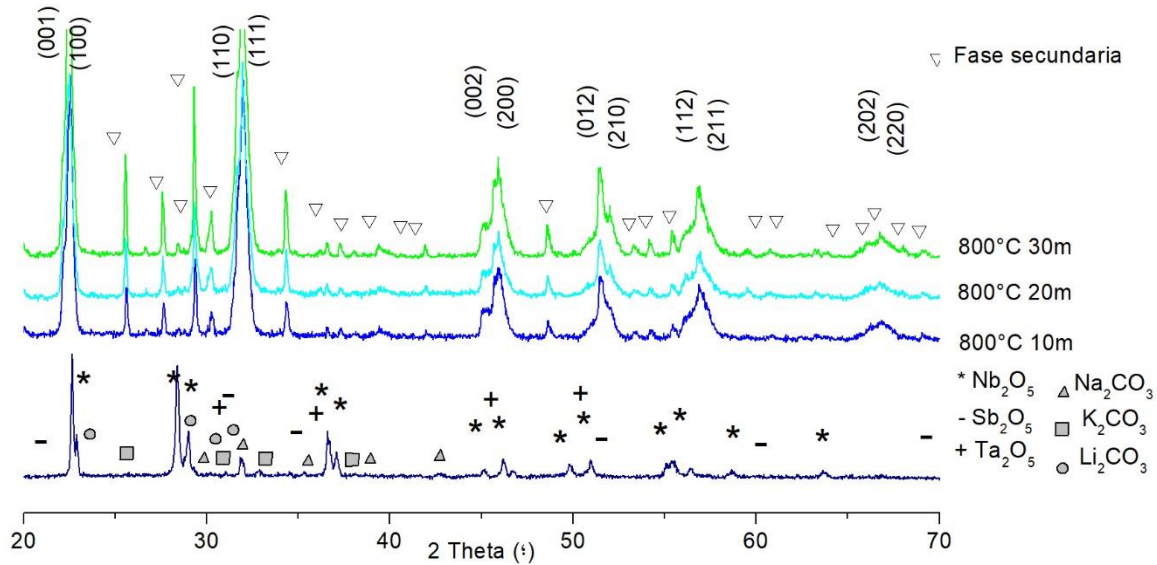


Figura 5.7 Patrones de difracción de rayos X con distintos tiempos de síntesis.

En la figura 5.8 se observan imágenes FE-SEM que muestran el crecimiento de algunas fases formadas durante la síntesis de KNLNTS por medio de microondas. La figura 5.8a corresponde con la matriz de perovskita que aparece como típicas estructuras cuboidales. La composición química de esta fase es muy cercana a la

teórica de acuerdo al análisis EDS realizado en el punto 1 y que se aprecia en la tabla d, confirmando la formación del compuesto piezoeléctrico KNLNTS.

La figura 5.8b, muestra el crecimiento de una fase amorfa rica en antimonio, con un ~30% atómico, mientras en la figura 5.8c se aprecia una fase rica en Nb y K de acuerdo a los análisis EDS. La identificación química de las fases y su correspondencia con los espectros de difracción de rayos X es difícil debido a la complejidad del compuesto KNLNTS.

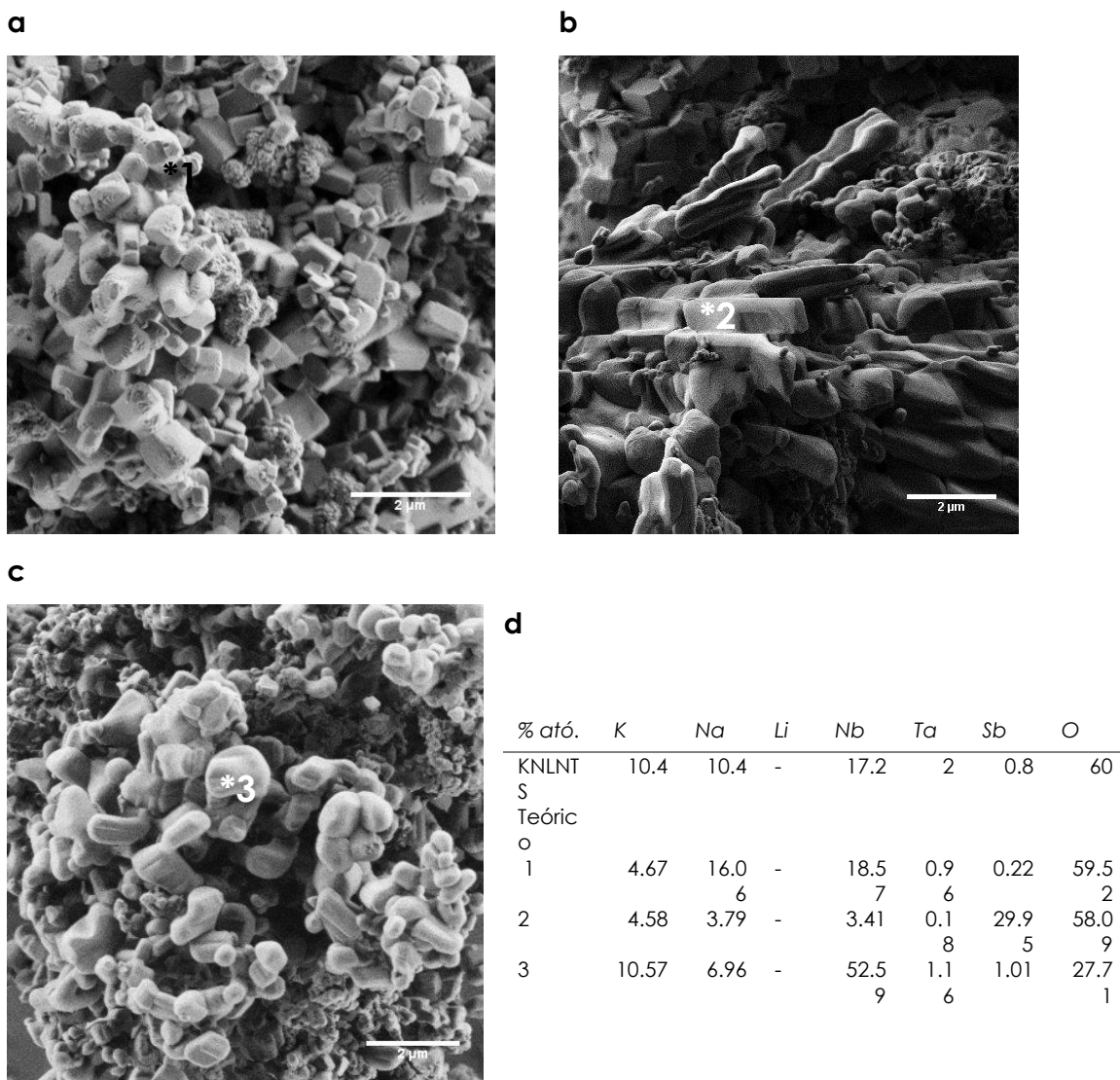


Figura 5.8 Imágenes FE-SEM de las fases encontradas en la síntesis de KNLNTS por medio de microondas: a) matriz de perovskita, b) fase con alta concentración de Sb, c) fase con alta concentración de Nb, d) resultados de las composiciones obtenidas por medio de EDS.

5.3. Sinterización mediante convencional y microondas de KNLNTS

El intervalo de temperaturas de sinterización para los materiales basados en KNLNTS se encuentra entre 1000-1150°C [14]–[16], aunque los valores de densidad mayores ($\sim 4.47\text{g/cm}^3$) son reportadas en el intervalo de los 1100-1150°C. La temperatura de fusión de este sistema no ha sido reportada en bibliografía, sin embargo, se encuentra cerca de la temperatura de fundición de los sistemas basados en KNN ($\sim 1140^\circ\text{C}$) [17].

La sinterización de los materiales basados en KNLNTS fue realizada a partir de los polvos calcinados a 800°C durante 2 horas mediante el método convencional, debido a que mediante este método, no se presentan fases secundarias o transitorias, por lo que nos aseguramos de sinterizar fase perovskita pura. Estas condiciones de calcinación son comúnmente utilizadas para la síntesis de este tipo de materiales [2], [18].

En la figura 5.9 se observan los patrones de difracción de rayos X de los polvos de KNLNTS sin sinterizar y sinterizados a 1100°C durante 2 y 16 horas mediante procesamiento convencional. Los picos encontrados corresponden con la formación de perovskita, sin la presencia de fases secundarias. Con 2 horas de procesamiento la separación de los picos (002) y (200) indican la presencia de una fase cúbica, mientras con un 16 horas de sinterización, existe coexistencia de fases ortorrómbica—tetragonal con predominancia de la fase ortorrómbica. La fase encontrada corresponde con los estudios de Rubio M. et al. [19], donde muestra que la fase del compuesto KNLNTS evoluciona de cúbica a tetragonal-ortorrómbica al aumentar el tiempo de sinterización desde 1 hasta 16 horas.

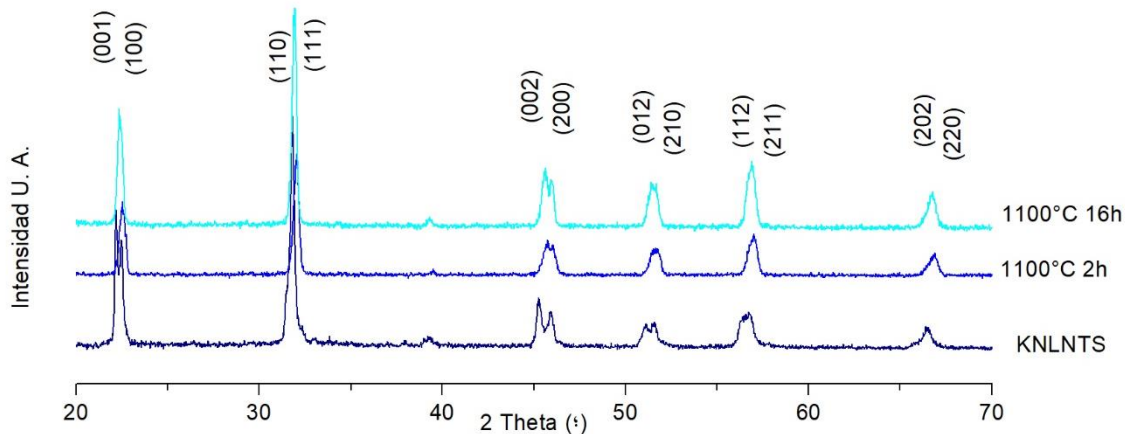


Figura 5.9 Patrones de DRX, de las muestras de KNLNTS sinterizadas por método convencional a diferentes temperaturas.

La temperatura máxima de sinterización al aplicar microondas fue de 1050°C, ya que al sobrepasar dicha temperatura, la muestra comenzó a fundir. La figura 5.10 muestra los patrones de difracción de rayos X de los polvos de KNLNTS sin sinterizar y sinterizadas por medio de microondas en el intervalo de temperaturas de 950 a 1050°C.

Es posible observar la formación de los picos característicos de la fase perovskita desde 950°C a 1050°C. Sin embargo a 950°C los patrones muestran una distorsión a lo largo de todo el espectro, que corresponde con una fase amorfa. La presencia de esta fase amorfa podría deberse a la relativamente baja temperatura de sinterización [20] y podría corresponder con la formación de la etapa de solución-precipitación que da lugar a la fase líquida [21], ya que al aumentar la temperatura (y tiempo figura 5.12) de sinterización, la fase amorfa desaparece, lo que podría indicando que la etapa de coalescencia ha terminado.

La geometría de la perovskita esta reflejada por los picos (002) y (200) y corresponde con una geometría cúbica [22], [23], debido a la combinación de estos picos.

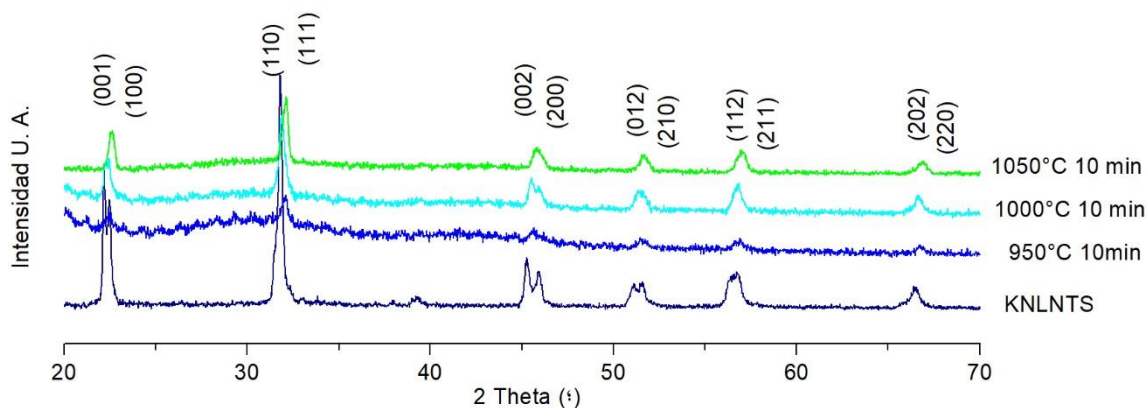


Figura 5.10 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de KNLNTS sinterizadas por medio de microondas a diferentes temperaturas.

En la figura 5.11 se observan los valores de densidad obtenidos en los cerámicos KNLNTS procesados por los métodos convencional y de microondas. La densidad teórica de estos materiales no ha sido precisada en la bibliografía, sin embargo, Chu Xiang et al. [24] reportan densidades de 4.69 g/cm^3 , Ok et al. [25] de 4.59 g/cm^3 y R. Marcos et al. [26] de 4.41 g/cm^3 .

Es posible observar la dependencia de la densidad en función de la temperatura en los materiales procesados por microondas. La densidad obtenida a 1050°C -10 min es de 4.38 g/cm^3 , ligeramente menor a la obtenida por el método convencional a 1100°C -16 h (4.41 g/cm^3). Se puede observar que se obtienen materiales con densidades muy parecidas, pero con un tiempo de procesado muchísimo menor. Mediante microondas solo es necesario un ciclo de 40 min para obtener un material con una densidad similar al procesado mediante convencional, cuyo ciclo es de aproximadamente 20 horas. El consumo energético mediante microondas es aproximadamente 80% más bajo que por convencional, esto

repercutirá en el gasto económico del material final, haciéndolo muchísimo más competitivo a nivel industrial.

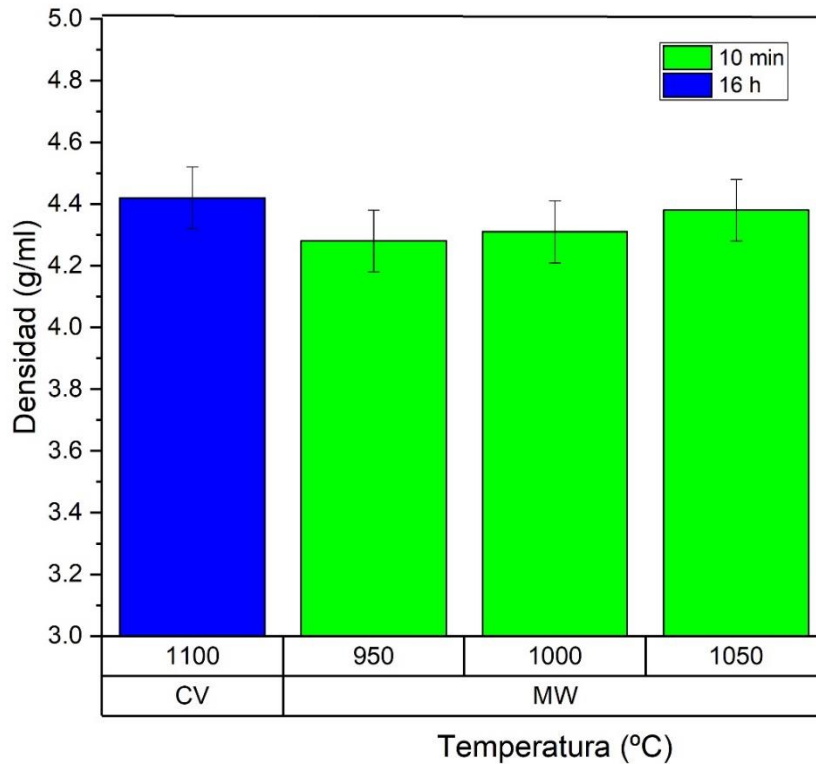


Figura 5.11 Efecto de la temperatura en la densidad de materiales KNLNTS sinterizados por convencional (CV) y microondas (MW).

En la figura 5.12 se muestra los patrones de difracción de rayos X del efecto del tiempo de sinterización a la máxima temperatura de las muestras de KNLNTS. Los picos corresponden con la formación de perovskita con predominante geometría cúbica (c) a [27], aunque se aprecian los picos de que corresponden con las geometrías ortorrómbica (o), tetragonal (t) como se muestra en la ampliación de los picos (002) y (200) de la figura 5.11b. Además, es posible observar distorsiones en las bases de los picos que pudieran corresponder con una fase amorfa. La formación de las simetrías cúbicas a mayor tiempo de sinterización podría deberse a la evaporación de los elementos alcalinos, dando lugar a variaciones en los

parámetros de red por el intercambio de los iones en posiciones B hacia posiciones A de la perovskita [4].

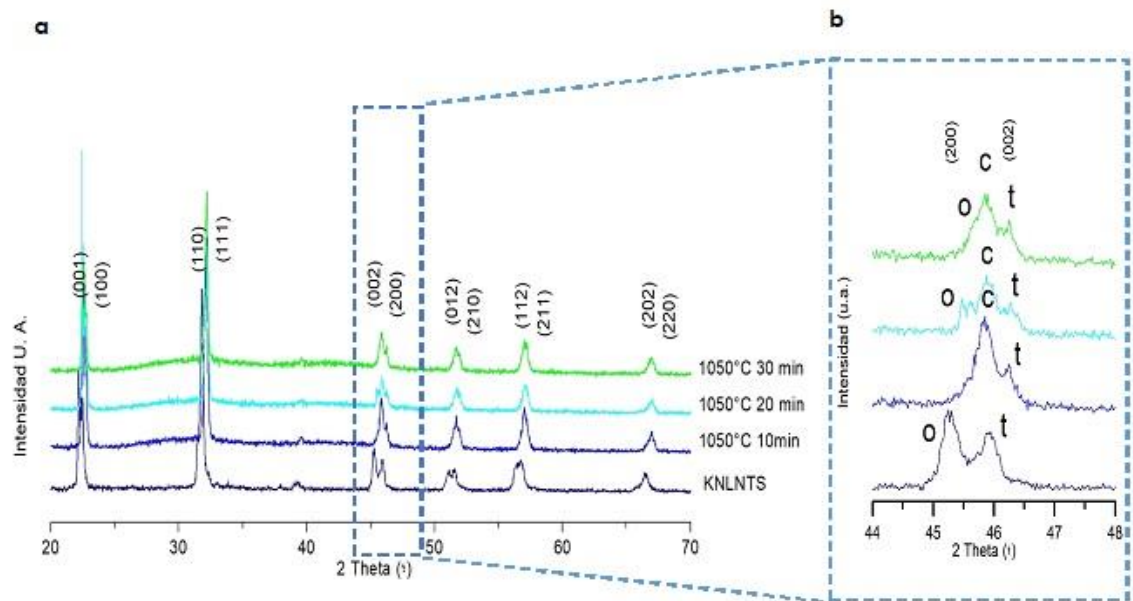


Figura 5.12 a) Patrones de difracción de rayos X de las muestras de KNLNTS sinterizadas por medio de microondas a 1050°C durante 10, 20 y 30 minutos a la máxima temperatura. b) Ampliación de los picos (002) y (200) con presencia de geometrías ortorrómbica (o), tetragonal (t), cúbica (c) y monoclinica (m).

En la figura 5.13 se muestra el efecto del tiempo de sinterización en la densidad de los cerámicos KNLNTS. Por el método convencional se obtiene una mayor densidad, cuando el tiempo de sinterización es de 16 horas. Aplicando este método se obtienen densidades similares a los reportados la literatura por Rubio M. et al. [4], [18], [26] (4.47 g/cm³) .

Mientras que, al aumentar la temperatura de sinterización, se presenta un incremento en la densidad, aumentar el tiempo de sinterización de 10 a 30 minutos parece no tener una relación cuando los materiales son procesados por microondas, esto puede ser debido a la presencia de las diferentes fases encontradas por medio de DRX y que nos hablan sobre la presencia de la heterogeneidad del proceso de sinterización provocado por las microondas.

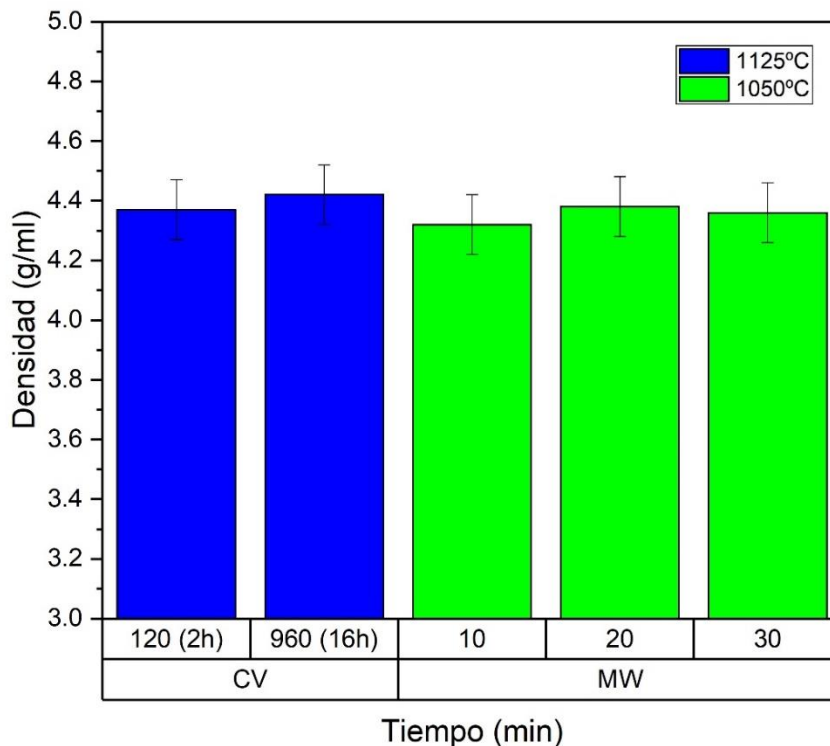


Figura 5.13 Efecto del tiempo de sinterización en los materiales de tipo KNLNTS procesados por microondas y convencional.

Las imágenes de las microestructuras obtenidas por FE-SEM de los cerámicos KNLNTS sinterizados por el método convencional (figura 5.14a) y microondas (figura 5.14b) muestran estructuras cuboides típicas de la perovskita. Por el método convencional con un tiempo de sinterización de 16 horas a 1100°C, se aprecian cubos en el intervalo de las 5-8 μm con bordes de grano bien definidos. Además es posible observar residuos de la fase líquida a través de la cual sinteriza este tipo de materiales [3], [11].

La microestructura de los cerámicos procesados por microondas a 1050°C durante 20 minutos, muestra cubos de perovskita con geometría regular, de tamaño cercano a las 2-5 μm , además, es posible identificar la fase amorfa encontrada en los patrones de difracción de rayos X. Los restos de la fase líquida, a través de la cual sinteriza este tipo de materiales, confirma un mecanismo de sinterización

similar al del procesamiento convencional, sin embargo, no existe un calentamiento heterogéneo provocando las fases amorfas encontradas.

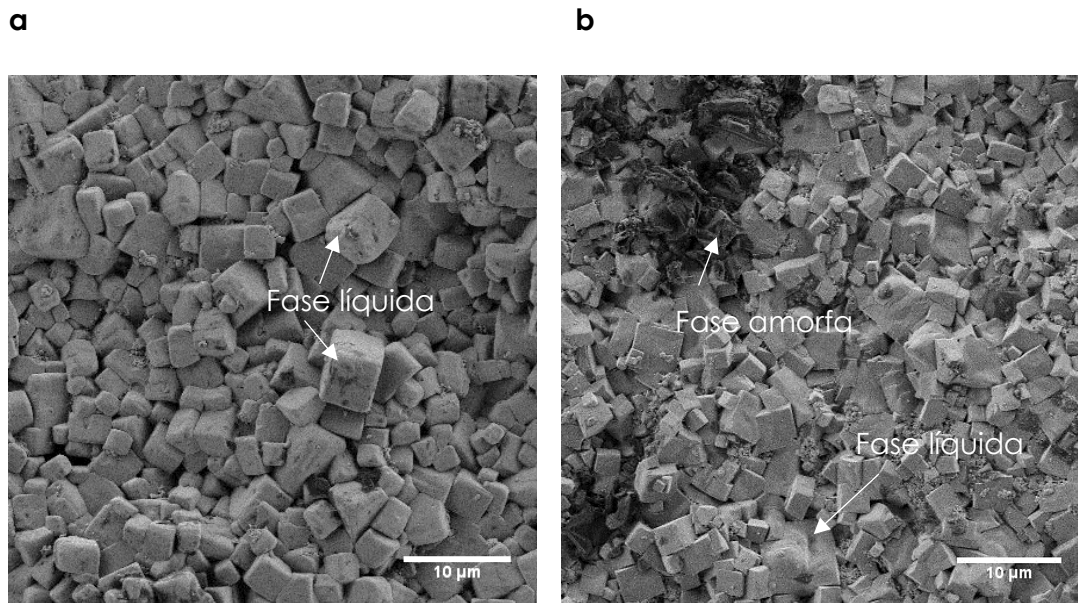


Figura 5.14 Imágenes FE-SEM del sistema KNLNTS sinterizado por: a) convencional a 1100°C-16 h y b) microondas a 1050°C-20 minutos.

5.4. Propiedades eléctricas

5.4.1. Constante dieléctrica

La medición de la constante dieléctrica a temperatura ambiente de los cerámicos sinterizados por el método convencional y de microondas son mostrados en la figura 5.15. Las curvas de dispersión muestran fenómenos de relajación ocasionados por la reorientación de dipolos. Sin embargo, los valores de constante dieléctrica son mayores para las muestras sinterizadas por el método convencional en comparación con las microondas. Esto puede atribuirse a los defectos localizados por medio de FE-SEM y la heterogeneidad de fases observada por medio de DRX.

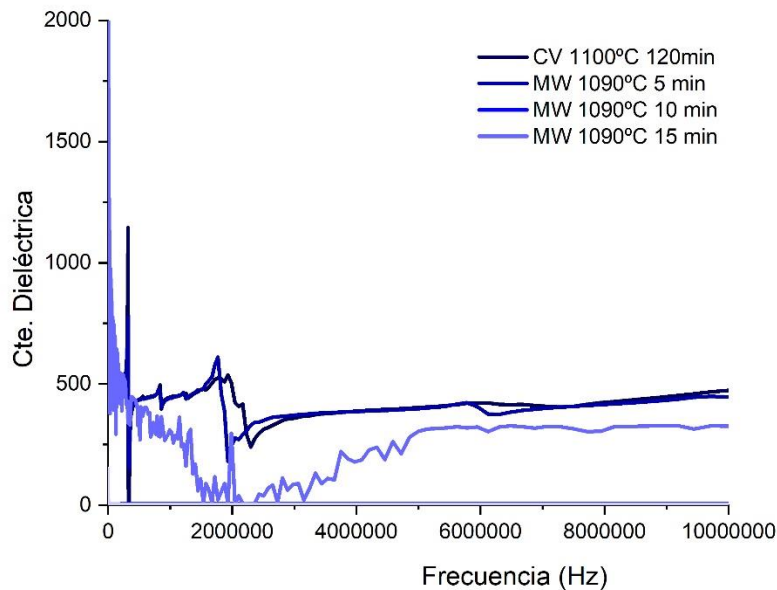


Figura 5.15 Medición de la constante dieléctrica a temperatura ambiente de las muestras de KNLNTS sinterizadas por convencional (CV) y microondas (MW).

5.4.2. Propiedades ferroeléctricas

En la figura 5.16 se observan los ciclos ferroeléctricos de los cerámicos KNLNTS sinterizados por convencional y microondas. Los cerámicos sinterizados por el método convencional (figura 5.16) muestran ciclos de histéresis durante 16 horas a 1100°C donde muestran una polarización de saturación (P_s) a 3500V de $\sim 17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. La polarización remanente para este voltaje es de $\sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Mientras el campo coercitivo es de 10 kV/cm.

Para las muestras sinterizadas por microondas, figura 5.16(b-d), las mediciones ferroeléctricas presentan fenómenos de conducción, debido a que la polarización de saturación es mayor que la polarización remanente [28]–[30]. Esto significa que la muestra se comporta como un conductor y pierde su capacidad ferroeléctrica. Al aumentar el campo eléctrico externo a 2000 V, la muestra se convierte en un conductor. Este mismo fenómeno ocurre en las muestras sinterizadas a 1050°C por 20 y 30 minutos, figuras c y d, respectivamente.

Se ha demostrado que existen diversos factores que limitan la respuesta ferroeléctrica de los cerámicos: bajas densidades [31], [32], la presencia de fase líquida [33] y las fases secundarias [18], además, la presencia de la fase cúbica reduce la capacidad de polarización del material. La sinterización por microondas genera este tipo de defectos que han sido observados mediante FE-SEM, los cuales restringen las propiedades ferroeléctricas. Fenómenos similares han sido obtenidos por Srivevi et al. [31] en materiales de tipo KNN sinterizados por microondas multimodo.

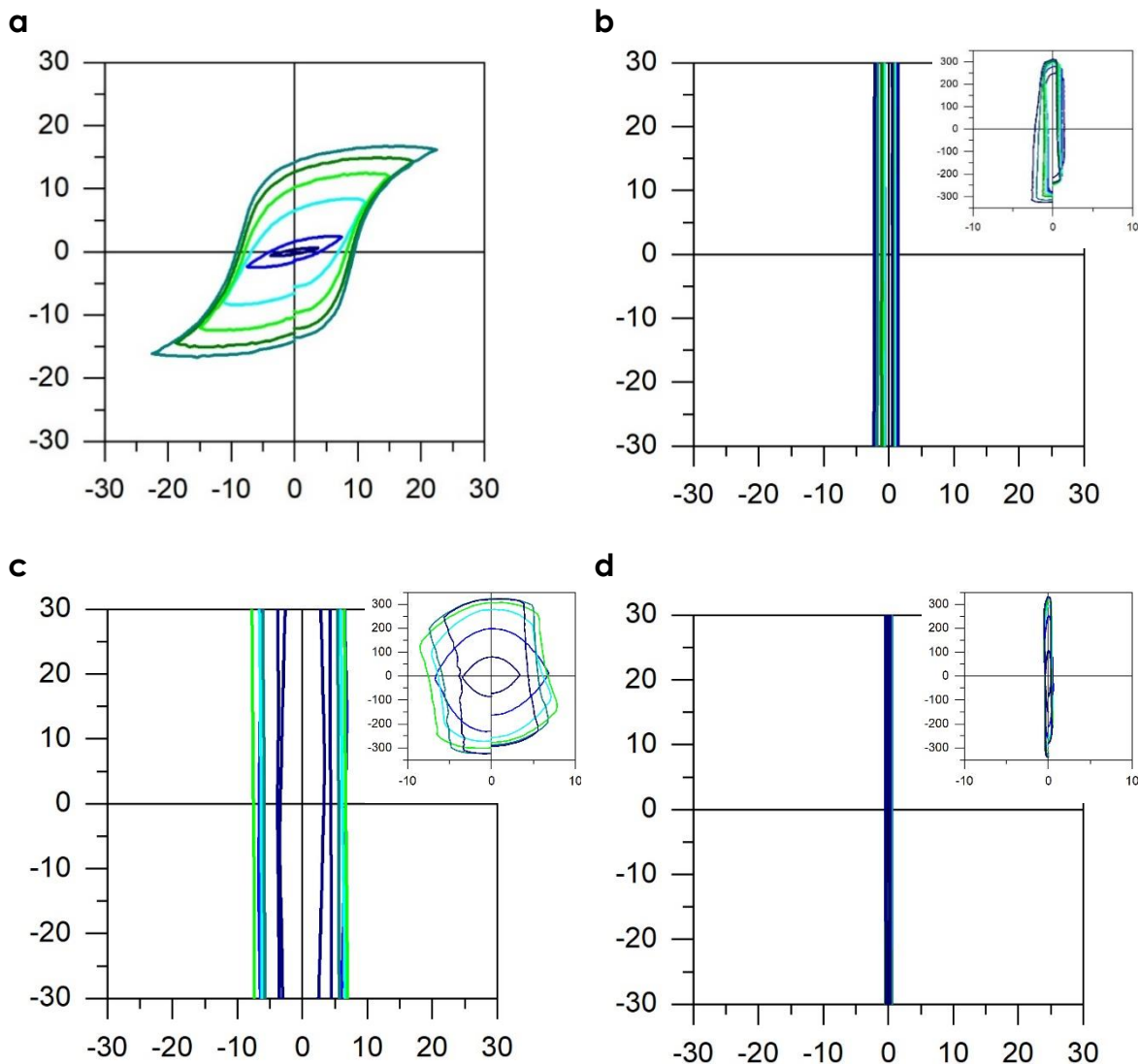


Figura 5.16 Ciclos de histéresis de las muestras sinterizadas por: (a) Convencional a 1100°C-16 h, (b) 1050°C-10 min, (c) 1050°C-20 min y (d) 1050°C-30 min.

5.4.3. Parámetro piezoeléctrico.

Las muestras sinterizadas por el método convencional presentan un parámetro piezoeléctrico de 169 pC/N y 146 pC/N para 16 y 2 horas de sinterización. Estos resultados son consistentes con los reportados por Rubio M et al. [10], quien reporta mayores propiedades piezoeléctricas con largos tiempos de sinterización.

Los cerámicos procesados por microondas muestran bajas propiedades piezoeléctricas ~10 pC/N debido a la baja capacidad de polarización. Estas muestras se comportan como conductores de acuerdo con los ciclos ferroeléctricos obtenidos.

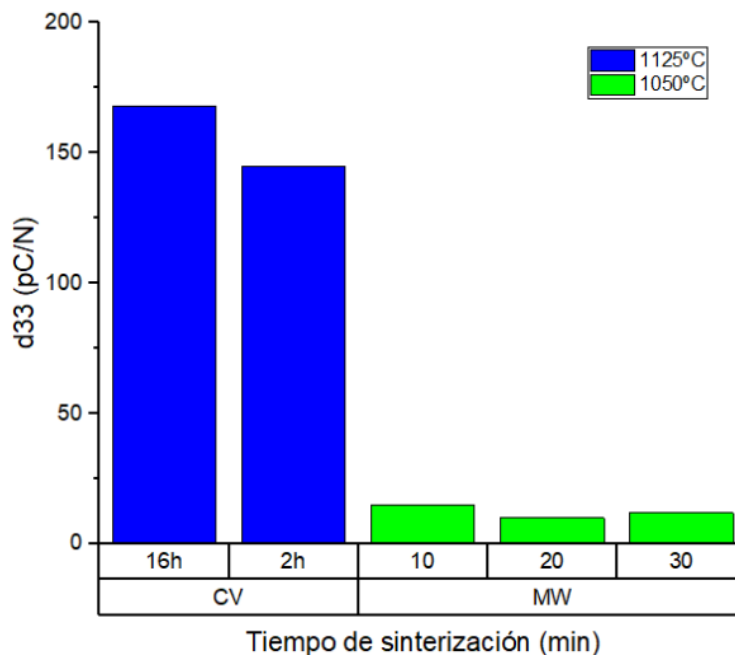


Figura 5.17 Constante piezoeléctrica de las muestras de KNLNTS sinterizadas por método convencional (CV) y microondas (MW).

5.5. Conclusiones

La influencia de la radiación de las microondas durante la síntesis del compuesto piezoeléctrico KNLNTS ha sido estudiada. Los resultados sugieren que es posible sintetizar dicho compuesto a partir de una reacción de óxidos en estado sólido, sin embargo, el mecanismo de calentamiento por microondas, influenciado por la alta velocidad de calentamiento, altera la obtención de una fase perovskita pura. Los polvos sintetizados con fase perovskita obtenida a través de la síntesis por medio de microondas, pudieran ser comparables con los obtenidos por el método convencional ya que presentan simetrías, tamaños de grano y composiciones similares.

La sinterización de materiales basados en KNLNTS por medio de microondas monomodo es posible, sin embargo, la heterogeneidad en la densificación del compuesto afecta las propiedades eléctricas del material. La densidad obtenida es comparable con los cerámicos sinterizados por la vía convencional.

5.6. Referencias

- [1] L. Ramajo, M. Castro, F. Rubio-Marcos, and J. Fernandez-Lozano, "Influence of MoO_3 on electrical and microstructural properties of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{TaSb}_{0.04})\text{O}_3$," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 3587–3593, Sep. 2013.
- [2] Z. Fu *et al.*, "Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12893–12897, Oct. 2017.
- [3] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, J. J. Romero, and J. F. Fernández, "Structural, microstructural and electrical properties evolution of $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta,Sb})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics through NiO doping," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 13, pp. 2309–2317, 2011.
- [4] F. Rubio-Marcos, J. J. J. Romero, M. S. S. Martín-Gonzalez, and J. F. F. Fernández, "Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 13, pp. 2763–2771, Oct. 2010.
- [5] T. Rojac, M. Kosec, P. Šegedin, B. Malič, and J. Holc, "The formation of a carbonato complex during the mechanochemical treatment of a Na_2CO_3 – Nb_2O_5 mixture," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 33–34, pp. 2987–2995, Nov. 2006.
- [6] P. K. Heda, D. Dollimore, K. S. Alexander, D. Chen, E. Law, and P. Bicknell, "A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate," *Thermochim. Acta*, vol. 255, pp. 255–272, May 1995.
- [7] M. J. Harris and E. K. H. Salje, "The incommensurate phase of sodium carbonate: an infrared absorption study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 4, no. 18, pp. 4399–4408, May 1992.
- [8] M. J. Hoffmann *et al.*, "Influence of the A/B Stoichiometry on Defect Structure, Sintering, and Microstructure in Undoped and Cu-Doped KNN," in *Lead-Free Piezoelectrics*, New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 209–251.

- [9] Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, and L. Wei, "Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-LiSbO_3$ ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 432, no. 1–2, pp. 292–298, Sep. 2006.
- [10] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, J. R. Duclre, J. J. Romero, and J. F. Fernández, "Evolution of structural and electrical properties of $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ lead-free piezoceramics through CoO doping," *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 20, pp. 1463–1466, 2011.
- [11] F. Rubio-Marcos *et al.*, "Structure, microstructure and electrical properties of Cu^{2+} doped $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ piezoelectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4139–4149, 2013.
- [12] M. Feizpour, T. Ebadzadeh, and D. Jenko, "Synthesis and characterization of lead-free piezoelectric $(K_{0.50}Na_{0.50})NbO_3$ powder produced at lower calcination temperatures: A comparative study with a calcination temperature of 850 °C," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1595–1603, Jun. 2016.
- [13] B. Malic, D. Jenko, J. Holc, M. Hrovat, and M. Kosec, "Synthesis of Sodium Potassium Niobate: A Diffusion Couples Study," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 6, pp. 1916–1922, Jun. 2008.
- [14] K. Mathrmool, T. Udeye, and T. Bongkarn, "Low temperature fabrication of lead-free piezoelectric KNLNTS ceramics by the solid state combustion technique," *Ferroelectrics*, vol. 518, no. 1, pp. 31–41, Oct. 2017.
- [15] J. H. Kim, J. S. Kim, S. H. Han, H.-W. Kang, H.-G. Lee, and C. I. Cheon, "Low-temperature sintering and piezoelectric properties of CuO -doped $(K,Na)NbO_3$ ceramics," *Mater. Res. Bull.*, vol. 96, pp. 121–125, Dec. 2017.
- [16] X. Chao, J. Wang, C. Kang, Z. Li, and Z. Yang, "Microstructure, electrical properties, strain and temperature stability of $(K, Na, Li)(Nb, Ta)O_3$ ceramics: The effect of $BiFeO_3$ additive," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 12887–12895, Dec. 2015.
- [17] R. López, F. González, M. P. Cruz, and M. E. Villafuerte-Castrejon, "Piezoelectric

- and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics synthesized by spray drying method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 1, pp. 70–74, Jan. 2011.
- [18] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. G. Navarro-Rojero, and J. F. Fernandez, "Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 14, pp. 3045–3052, 2009.
- [19] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, T. Merle-Méjean, and J. F. Fernandez, "Role of sintering time, crystalline phases and symmetry in the piezoelectric properties of lead-free KNN-modified ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 1, pp. 91–97, Sep. 2010.
- [20] K. Wang and J.-F. Li, "(K, Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement," *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, no. 1, pp. 24–37, Mar. 2012.
- [21] J. Fuentes *et al.*, "Dielectric and piezoelectric properties of the KNN ceramic compound doped with Li, La and Ta," *Appl. Phys. A*, vol. 118, no. 2, pp. 709–715, Feb. 2015.
- [22] R. Singh, K. Kambale, A. R. Kulkarni, and C. S. Harendranath, "Structure composition correlation in KNN–BT ceramics – An X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigation," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 2–3, pp. 905–908, Mar. 2013.
- [23] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec, "Alkaline-earth doping in (K,Na) NbO_3 based piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2707–2711, Jan. 2005.
- [24] X. Chu, J. Wu, L. Li, L. Zhong, and S. Zhao, "Preparation of lead free KNLNTS piezoelectric ceramics by molten salt synthesis and its application," in *2008 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications*, 2008, pp. 519–523.
- [25] Y.-P. Ok *et al.*, "Sintering and piezoelectric properties of lead-free $(K_{0.38}Na_{0.58}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ceramics doped with Fe_2O_3 ," *IOP Conf. Ser.*

- Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 9, p. 092053, Oct. 2011.
- [26] F. Rubio-Marcos *et al.*, "Effect of MnO doping on the structure, microstructure and electrical properties of the (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ lead-free piezoceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 35, pp. 8804–8811, 2011.
- [27] B. Malic, D. Jenko, J. Bernard, J. Cilensek, and M. Kosec, "Synthesis and Sintering of (K,Na)NbO₃ Based Ceramics," *MRS Proc.*, vol. 755, p. DD4.4, Jan. 2002.
- [28] L. Liu *et al.*, "Effects of (La, Sr) co-doping on electrical conduction and magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles," *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 9, p. 097801, Sep. 2016.
- [29] M. A. Alzamil, K. Alfaramawi, S. Abboudy, and L. Abulnasr, "Electrical conduction hysteresis in carbon black-filled butyl rubber compounds," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 32, no. 09, p. 1850100, Apr. 2018.
- [30] M. G. Navarro-Rojero, J. J. Romero, F. Rubio-Marcos, and J. F. Fernandez, "Intermediate phases formation during the synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂ by solid state reaction," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 4, pp. 1319–1325, May 2010.
- [31] S. Swain, P. Kumar, D. K. Agrawal, and Sonia, "Dielectric and ferroelectric study of KNN modified NBT ceramics synthesized by microwave processing technique," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 3205–3210, Apr. 2013.
- [32] A. Safari and M. Hejazi, "Lead-Free KNN-Based Piezoelectric Materials," in *Lead-Free Piezoelectrics*, New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 139–175.
- [33] C. Wattanawikkam, N. Vittayakorn, and T. Bongkarn, "Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method," *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. S399–S403, May 2013.

Capítulo 6. Conclusiones

El propósito principal de este trabajo fue determinar el efecto de la radiación de microondas como una fuente de calor alternativa a los métodos de calentamientos convencionales. La energía de microondas ha sido aplicada en el procesamiento de materiales cerámicos piezoeléctricos libres de plomo. Este método no convencional ofrece ahorros en términos de energía requerida y de tiempo de proceso.

Los principios básicos del calentamiento por microondas fueron revisados. Se sabe que la interacción entre los dipolos de los materiales con la radiación electromagnética promueve el calentamiento de los materiales, en donde los efectos de los campos magnéticos y eléctricos son importantes para el mecanismo de calentamiento.

La obtención de polvos cerámicos mediante un calentamiento por medio de un microondas monomodo es posible, sin embargo se enfrentan varios retos: el primero interviene durante la etapa de procesamiento, en donde se requiere un cuidadoso control de la velocidad de calentamiento dentro de la cavidad del microondas. Además sería deseable poder evitar la presencia de fases transitorias en los productos finales de síntesis. De manera similar, durante la sinterización de materiales piezoeléctricos, el control de la velocidad de calentamiento es crucial para la obtención de cerámicas bien densificadas. También es necesario cuidar la distribución de la radiación al interior de la cavidad para poder disminuir la presencia de heterogeneidades sobre las muestras densificadas. El control de la distribución de la radiación se logra mediante un buen arreglo de los susceptores y polvos al interior la cavidad. Este arreglo es crucial para el control del procesamiento de los materiales piezoeléctricos mediante microondas.

La aplicación de microondas de tipo monomodo requiere de mayores estudios de optimización y mejora, con el propósito de obtener fases puras y cerámicas densificadas homogéneamente. Estos estudios podrían involucrar mejorías en el diseño de equipos de microondas y la

adición de inhibidores de fases secundarias. A demás de determinar el efecto que pueden tener este tipo de métodos no convencionales de procesamiento en otros sistemas piezoeléctricos.

Capítulo 7. Divulgación de la investigación

- ▶ **Congreso Nacional de Mecatrónica, Tecnologías de la Información, Energías Renovables e Innovación Agrícola**, Septiembre 2018, Huichapan Hidalgo, (Oral), Procesamiento de materiales cerámicos por medio de microondas. Lagunas-Chavarría A; M. G. Navarro-Rojero; Salvador M. D.; Borrell A.

- ▶ **Iberian Meeting on Materials Science**. Julio 4-6 2018, Salamanca España, (Poster) Microwave synthesis of lead free piezoelectric system Lagunas-Chavarría A; M. G. Navarro-Rojero; Salvador M. D.; Borrell A.

- ▶ **Young Ceramic Researcher Network** October 18-21, 2017. Novi Sad, Serbia (Oral) *KNN-based materials sintered via microwave heating technology: From synthesis to sintering*. Lagunas-Chavarría A; M. G. Navarro-Rojero; Salvador M. D.; Borrell A.
ISBN: 978-86-6253-082-0

- ▶ **16th International Conference on Microwave and High Frequency Heating** 18-21 September 2017, Delft, The Netherlands (Oral) *Synthesis and sintering of lead free piezoelectrics by one-single step by microwave technology*. Ángel Lagunas-Chavarría, María G. Navarro-Rojero, María Dolores Salvador Moya, Amparo Borrell, Felipe Penaranda-Foix, José M. Catalá-Civera

- ▶ **XXVI International Materials Research Congress**, Agosto 20 - 25, 2017, Cancun México (Poster) *Lead free piezoelectric system synthesized by solid state reaction with microwave fast technique*. Lagunas-Chavarría A; M. G. Navarro-Rojero; Salvador M. D.; Borrell A

- ▶ **15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society** Julio 9-13, 2017 Budapest, Hungary (Poster) *Lead Free piezoelectric system by solid state microwave synthesis*. Lagunas-Chavarría A; M. G. Navarro-Rojero; Salvador M. D.; Borrell A.
ISBN 978-963-454-094-

- ▶ **IV Encuentro de Estudiantes de Doctorado de la UPV Junio 1, Valencia España** Síntesis del sistema piezoeléctrico $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ mediante mezcla de óxidos asistida por microondas A. Lagunas-Chavarría^{1,2}, M. G. Navarro-Rojero¹, M. D. Salvador², A. Borrell².

- ▶ **13th LACCEI Annual International Conference.** July 29-31, 2015, Santo Domingo, Dominican Republic. *Modificación estructural del sistema piezoeléctrico $K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04}(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ con plata.* A. Lagunas-Chavarría; L. Díaz-Gomez; F. Rubio-Marcos; M. G. Navarro-Rojero





