

MÁSTER EN QUÍMICA DE MATERIALES APLICADA

Curso 2012-2013

Trabajo Final de Máster

SÍNTESIS DIRIGIDA A LA MEJORA DE LAS
PROPIEDADES DEL $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$

Raquel Beato Merino

Tutora: Lourdes Mestres Vila



ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	3
2.0- Materiales dieléctricos.....	3
2.1- Materiales piezoeléctricos.....	3
2.2- Materiales ferroeléctricos.....	4
2.3- Estructura perovskita.....	5
2.4- Materiales piezoeléctricos con estructura perovskita libres de plomo.....	6
2.4.1- Niobatos de sodio y potasio (K,Na)NbO ₃	7
2.4.2- Dopaje del niobato de sodio y potasio (K,Na)NbO ₃	8
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	10
3.1- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF).....	10
3.2- Difracción de rayos-X (DRX).....	11
3.3- Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	12
3.4- Espectroscopia de impedancias (EI).....	13
3.5- Técnicas de análisis térmico.....	14
4. SÍNTESIS DE CERÁMICAS BASADAS EN EL KNN.....	15
4.0- Introducción.....	15
4.1- Síntesis del KNN dopado con 4%Li y 0,5%La (KNLLN).....	15
4.1.1- Cálculo de la densidad del KNLLN.....	20
4.2- Modificación del método experimental: eliminación de la fase secundaria.....	21
4.2.1- Síntesis de KNLLN utilizando un exceso de Na.....	21

4.2.2- Cálculo de la densidad del KNLLN preparado con exceso en Na.....	23
4.2.3- Caracterización microestructural.....	24
4.3- Preparación de compuestos con KNN con diferente proporción de dopaje de.....	25
litio y lantano	
4.3.1- Síntesis de KNN dopado con 4% litio y variable % de lantano.....	25
4.3.2- Síntesis de KNN dopado con 0,5% lantano y variable % de litio.....	27
4.3.3- Caracterización microestructural.....	30
5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....	31
5.0- Estudio de la variación de la constante dieléctrica en función del exceso de.....	31
sodio añadido	
5.1- Estudio de la variación de la constante dieléctrica para el KNN dopado.....	33
con 4% litio y variable % de lantano	
5.2- Estudio de la variación de la constante dieléctrica para el KNN dopado.....	34
con 0,5% de lantano y variable % de litio	
6. CONCLUSIONES.....	36
7. BIBLIOGRAFÍA.....	37

1. INTRODUCCIÓN:

El $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (PZT) y compuestos basados en este, son materiales cerámicos piezoeléctricos que han sido ampliamente usados en una gran variedad de dispositivos durante más de medio siglo gracias a las propiedades físicas y químicas que presentan. De hecho, sus aplicaciones incluyen sensores electromecánicos, actuadores y transductores usados en un amplio rango de campos como la generación de imágenes ultrasónicas para diagnóstico o tratamiento en medicina, sonar, procesos de control industriales o de laboratorio, almacenamiento de la información y telecomunicaciones [1].

A causa de lo perjudicial que es el plomo para la salud y el medio ambiente[2], en 2003 la Unión Europea incluyó el PZT como sustancia peligrosa[3,4] y por ello debe ser progresivamente retirado. Debido al gran rango de aplicaciones que posee el PZT, para ser substituido se requiere el desarrollo de nuevos materiales piezoeléctricos sin plomo, respetuosos con el medio ambiente y con propiedades comparables o superiores al PZT y sus derivados.

Las cerámicas piezoeléctricas libres de plomo más estudiadas actualmente, como sustitutos del PZT, pueden ser divididas en tres familias [5]:

- Materiales con bismuto y estructura en capas: formada por compuestos como el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y cuyas propiedades son una baja constante dieléctrica y alta temperatura de Curie. Con estas propiedades sus aplicaciones residen en sensores, resonadores y filtros.
- Materiales con estructura tipo Bronze-Wolframio: como el $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ útiles en electroóptica y aplicaciones de fotorrefractiva.
- Cerámicas piezoeléctricas con estructura tipo perovskita: como el $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT) y el $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) que muestran propiedades electromecánicas y algunos de sus derivados poseen una alta temperatura de Curie. Sus propiedades los hacen buenos candidatos para ser aplicados como actuadores.

De entre todos estos materiales el KNN es considerado un candidato muy prometedor gracias a su alta temperatura de Curie y las buenas propiedades ferroeléctricas y electromecánicas que presenta. Sin embargo, también presenta algunas desventajas, como la dificultad de obtener cerámicas con alta densidad por métodos convencionales de preparación y sinterización, debido a la volatilidad de los elementos alcalinos a las altas temperaturas requeridas en la sinterización, hecho que disminuye sus propiedades piezoeléctricas y electromecánicas.

Existen muchos estudios que buscan la mejora de las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas tipo KNN. Entre las estrategias más utilizadas se encuentra el uso del dopaje del sistema KNN con litio o con un elemento dador (de carga mayor) como por ejemplo los lantánidos. Con la adición de estos elementos en la estructura cristalina del KNN es posible

alterar las propiedades físicas, modificando las características dieléctricas, piezoeléctricas y mecánicas.

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis y el estudio de las propiedades de compuestos basados en $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) dopado con litio y lantano. Para llevar a cabo este objetivo principal se han establecido una serie de objetivos más específicos:

- Preparar una serie de compuestos basados en el KNN introduciendo diferentes proporciones litio y lantano en la posición A de la perovskita para estudiar cómo afecta este dopaje a la morfología, transición de fase y a las propiedades eléctricas del material.
- Observar si existe un efecto cooperativo entre el litio y el lantano, usados como dopaje, para modificar las temperaturas de transición y mejorar las propiedades piezoeléctricas.
- Introducir modificaciones en el procedimiento experimental con la finalidad de mejorar la densificación y evitar la aparición de fases secundarias.
- Valorar el efecto de las modificaciones empleadas en el método experimental en las propiedades eléctricas del material.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS:

2.0- Materiales dieléctricos:

Se denomina dieléctrico al material mal conductor de electricidad, por lo que puede ser utilizado como aislante eléctrico.

Existe una característica esencial que diferencia un material aislante normal de un dieléctrico: en un material aislante los electrones están fuertemente unidos a los átomos, de manera que cuando se les aplica un campo no migran y por tanto no poseen conductividad electrónica. Pero cuando se aplica un campo eléctrico a través de un material dieléctrico éste desplaza sus cargas para tratar de reducir el campo que experimenta, creando un campo eléctrico interno a causa de este movimiento; a este efecto se le conoce como *polarización* y la disposición de un material para ser polarizado se denomina permitividad dieléctrica (ϵ). La constante dieléctrica (κ) se define como el cociente de la permitividad del material (ϵ) y la permitividad en el vacío (ϵ_0).

Según las propiedades concretas que presente un material dieléctrico pueden describirse tres subgrupos: piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos.

2.1- Materiales piezoeléctricos:

La propiedad de la piezoelectricidad fue observada por primera vez por Pierre y Jacques Curie en 1881 estudiando la compresión del cuarzo.

Estos primeros estudios sobre la piezoelectricidad estuvieron enfocados en la producción de electricidad mediante la aplicación de una tensión mecánica, de compresión o tracción, a diferentes materiales, que como se comprobó más tarde pertenecían a grupos estructurales no-centrosimétricos. Mediante este efecto es posible convertir energía mecánica en eléctrica y se denominó efecto piezoeléctrico **directo**. Un año después de este descubrimiento el físico luxemburgués Lippmann predijo la existencia del efecto piezoeléctrico **inverso**, la deformación como respuesta a un campo eléctrico aplicado. La verificación experimental de este efecto piezoeléctrico inverso se realizó poco después por los propios hermanos Curie.

Desde su descubrimiento los estudios asociados al fenómeno piezoeléctrico han tenido períodos de rápido progreso, bajo diversos intereses, hasta nuestros días en que estos materiales ya tienen un papel muy importante en muchas aplicaciones como sensores, actuadores y transductores, los cuales se encuentran integrados en una gran variedad de disciplinas como la instrumentación médica, telecomunicaciones, etc. [8,9]

2.2- Materiales ferroeléctricos:

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que poseen una estructura cristalina no centrosimétrica y presentan una polarización efectiva espontánea, cuyo sentido se puede invertir mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Las propiedades de la polarización de estos compuestos vienen descritas por los ciclos de histéresis ferroeléctrica (Figura 1), donde se muestra la dependencia de la polarización respecto a un campo eléctrico externo aplicado.

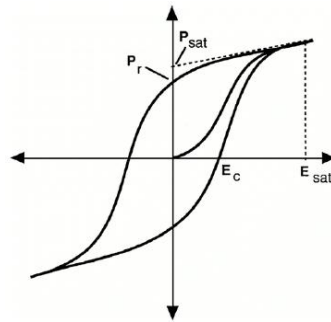


Figura 1- Ciclo de histéresis ferroeléctrica [10]

En este ciclo puede observarse que a medida que aumenta el campo eléctrico aplicado también aumenta la polarización, hasta la obtención de un máximo denominado *polarización de saturación* (P_{sat}), o lo que es lo mismo, es el punto correspondiente en el que todos los dipolos eléctricos se encuentran orientados en un mismo sentido. Otros puntos característicos que presenta el ciclo son la *polarización remanente* (P_r) que corresponde a la polarización existente en el material cuando no hay ningún campo eléctrico aplicado y el *campo coercitivo* (E_c) que es el campo eléctrico inverso, necesario para conseguir una polarización nula.

El comportamiento ferroeléctrico normalmente se observa a bajas temperaturas, ya que a partir de ciertas temperaturas el material puede sufrir un cambio de fase estructural que puede suponer la pérdida de sus propiedades ferroeléctricas. La temperatura a la cual un material ferroeléctrico pierde sus propiedades, y se convierte en una fase paraeléctrica, se denomina temperatura de Curie (T_c).

Otra de las características importantes de los materiales ferroeléctricos es la existencia de dominios ferroeléctricos, regiones del cristal en cada una de las cuales los momentos dipolares tienen un mismo sentido, pero tienen un sentido diferente al de los dominios vecinos. Los dominios de una cerámica ferroeléctrica se orientan de manera más o menos aleatoria respecto a los vecinos, dando lugar a una polarización macroscópica nula, pero al aplicar un campo eléctrico se induce una polarización provocando la orientación de estos dominios.

Como característica principal, un material ferroeléctrico es capaz de orientar sus dominios en la dirección del campo aplicado al polarizarse (Figura 2).

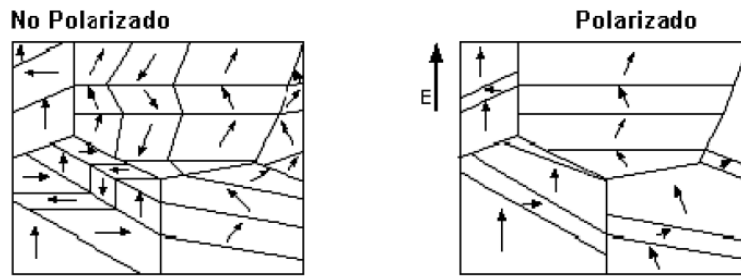


Figura 2- Polarización de los dominios de un material ferroeléctrico tras la aplicación de un campo eléctrico.

Es importante mencionar que todos los materiales ferroeléctricos son también piezoeléctricos. Por tanto el concepto de ferroelectricidad está estrechamente relacionado con la piezoelectricidad.

2.3- Estructura perovskita:

Muchas cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas muestran una estructura tipo perovskita de fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes y X aniones (Figura3).

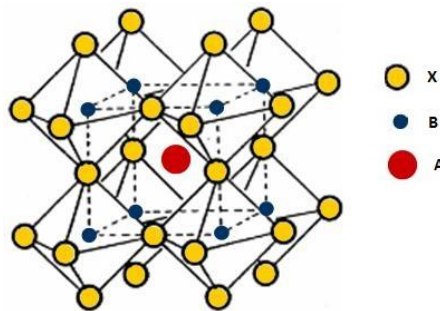


Figura 3- Celda unidad de la perovskita ABX_3

La estructura cristalina ideal de la perovskita ABX_3 es cúbica. Su esqueleto está formado por octaedros BX_6 , unidos entre sí por los vértices; la unión de ocho de ellos forma en su interior huecos cubo-octaédricos que son ocupados por el catión A (de mayor tamaño que B) [12].

Sin embargo, no todas las perovskitas se ajustan al modelo ideal, algunas sufren distorsiones las cuales las dotan de ciertas propiedades que las hacen tan interesantes de estudiar. Existen perovskitas aislantes ($SrTiO_3$), ferroeléctricas ($BaTiO_3$), ferromagnéticas ($BiFeO_3$), antiferromagnéticas ($CaMnO_3$), superconductoras ($YBa_2CuO_{7-\delta}$), etc [13].

Muy frecuentemente, en las perovskitas se producen desplazamientos atómicos que pueden ser de distinta clase (Figura 4):

- (a) Alargamiento de los octaedros de oxígeno, que se sitúan alrededor del catión B, pudiendo llegar a ser una bipirámide de base cuadrada.
- (b) Movimiento del catión B que, situado en el centro del octaedro, puede desplazarse de dicha posición

(c) Giros de los octaedros BX_6 , modificando así la cavidad ocupada por el catión A.

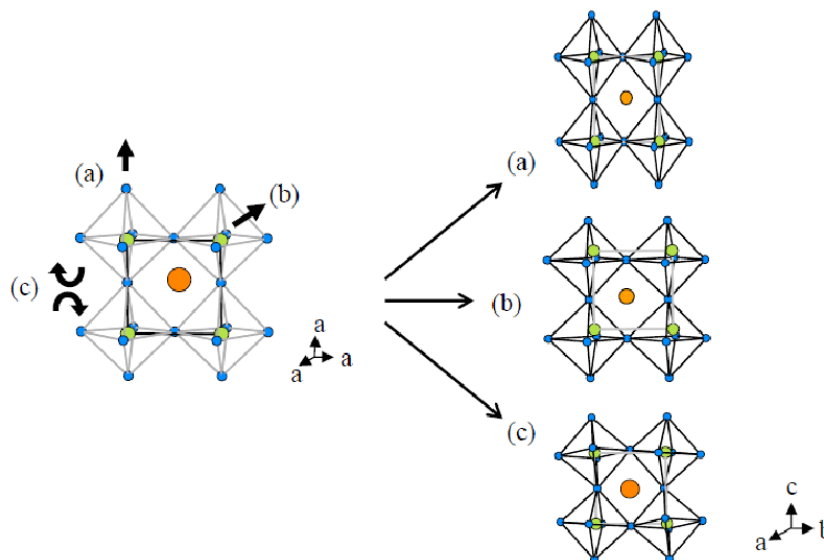


Figura 4- Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros.

Estos posibles desplazamientos junto con la creación de vacantes o la incorporación de otros cationes, hacen que los compuestos con estructura perovskita constituyan un grupo de materiales con propiedades físicas y químicas diversas e interesantes.

2.4- Materiales piezoeléctricos con estructura perovskita libres de plomo:

Los materiales ferroeléctricos $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, conocidos como PZT, son las cerámicas más utilizadas como actuadores piezoeléctricos, sensores y transductores, debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas [1].

Una característica de estos materiales es la presencia de una transición de fase debida a un cambio composicional, denominada frontera de fase morfotrópica (MPB), que puede observarse en su diagrama de fases (Figura 5).

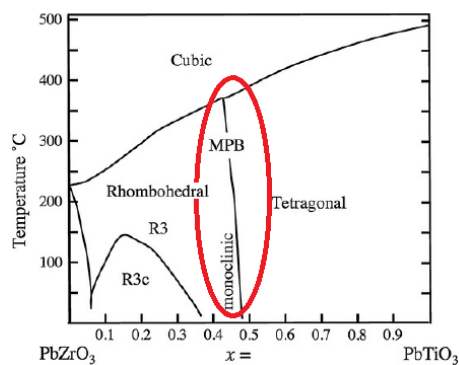


Figura 5- Diagrama de fases del $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ [14]

Los materiales de composición cercana a esta frontera MPB muestran excelentes propiedades electromecánicas como consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia entre dos estados de energía equivalentes.

Estas excelentes propiedades de los compuestos PZT se ven limitadas por el hecho de que el plomo es un metal pesado de alta toxicidad que, no solo causa estragos en los seres vivos sino que, también se acumula en el medioambiente y su reciclaje y eliminación es muy compleja.

Esto implica la búsqueda de nuevos materiales piezoelectricos, libres de plomo, respetuosos con el medio ambiente y con propiedades comparables o superiores al PZT y sus derivados. Entre estos nuevos materiales destacan los titanatos de sodio-bismuto ((Bi,Na)TiO₃) [15], los titanatos de sodio-bario-bismuto ((Bi,Na,Ba)TiO₃) [16] y los niobatos alcalinos [17]. Estos últimos son los principales candidatos para sustituir al PZT dado que presentan una frontera morfotrópica de fase (MPB) y por tanto dan una alta respuesta piezoelectrica.

2.4.1- Niobatos de sodio y potasio (K,Na)NbO₃

El (K,Na)NbO₃ (KNN) es una solución solida entre KNbO₃ (ferroelectrico) y NaNbO₃ (antiferroelectrico). Presenta una MBP, mostrando ferroelectricidad en composiciones de hasta el 90% NaNbO₃ (Figura 6).

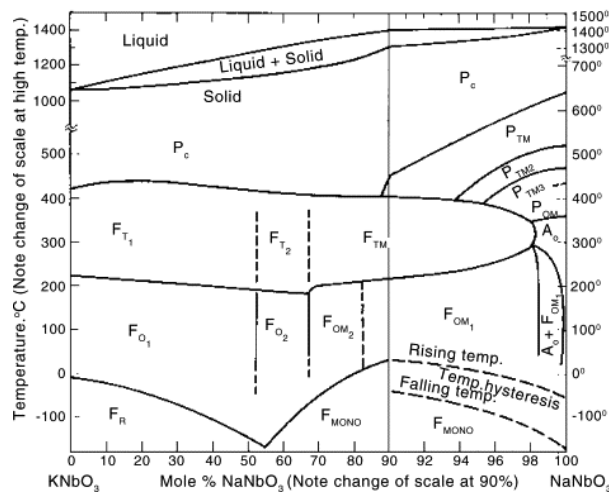


Figura 6 – Diagrama de fases del sistema KNbO₃-NaNbO₃ (KNN) [25]

El diagrama de fases del KNN muestra una secuencia de fases: paraelectrico cúbico (P_c) – ferroelectrico tetragonal (F_t) – ferroelectrico ortorrómbico (F_o) – ferroelectrico romboédrico (F_r). Exceptuando la transición F_o – F_r el resto no varía apenas su temperatura en las diferentes composiciones del sistema.

Existe una frontera morfotrópica de fase (MPB) cercana a la composición 50/50 del sistema que separa la fase tetragonal de la ortorrómbica. Los materiales de esta composición presentan una elevada respuesta piezoelectrica con valores cercanos a los del PZT [18]. Por tanto es considerado una alternativa viable a los materiales PZT en algunas aplicaciones.

La desventaja principal que presenta este material es la dificultad de obtener cerámicas con alta densidad por métodos convencionales de preparación y sinterización, a causa de la volatilidad de los elementos alcalinos a las altas temperaturas del tratamiento, la baja estabilidad del niobato de potasio (limitada a 1040°C) y de la solución sólida de niobato de sodio y potasio (limitada a 1140°C). La baja densidad de las cerámicas obtenidas por métodos convencionales disminuye sus propiedades piezoeléctricas y electromecánicas, dando bajos coeficientes de piezoeléctrico ($d_{33}= 80\text{pC/N}$) y acoplamiento electromecánico ($k_p=0,36$), mientras que cerámicas basadas en el KNN sinterizadas mediante prensado caliente pueden alcanzar unos valores de $d_{33}=160\text{pC/N}$ y $k_p=0,45$ [6,20]. Otro problema es la capacidad higroscópica de los carbonatos de sodio y potasio usados en la síntesis, provocando que los cambios de humedad ambiental puedan hacer variar la estequiometría, originando la presencia de fases secundarias que se forman durante la síntesis. Estos cambios composicionales afectan directamente a las propiedades eléctricas del KNN [19].

2.4.2- Dopaje del niobato de sodio y potasio (K,Na) NbO_3

Es bien sabido que el dopaje ejerce un gran efecto en las propiedades de las cerámicas piezoeléctricas PZT y por tanto es una estrategia muy usada para la modificación de las propiedades de estos materiales.

Hay tres tipos básicos de dopaje usados en el PZT [21]: adición de un elemento aceptor, adición de un elemento dador o el dopaje con alternación de valencia. Con estas estrategias se consigue modificar el comportamiento piezoeléctrico.

Concretamente el dopaje del PZT con un elemento dador es una técnica muy efectiva, y conocida, para la mejora de las propiedades piezoeléctricas de estas cerámicas. Por ejemplo el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) puede incrementarse de 220pC/N a 274-710pC/N tras el dopaje con Bi^{3+} , La^{3+} o Nb^{5+} [6,14]. Recientemente óxidos de lantánidos como el La_2O_3 y el CeO_2 se usan como dopantes dadores en otras cerámicas libres de plomo como el BNT [22], y cerámicas basadas en el BaTiO_3 [23] con resultados prometedores. Sin embargo hay poco trabajo en el estudio de dopaje mediante elementos dadores en el KNN. Dado que la estructura perovskita del KNN es similar a la del PZT es de esperar que un dopaje de este estilo modifique sus propiedades piezoeléctricas. De hecho, se ha observado que la adición de La^{3+} induce un cambio significativo en la estructura cristalina mediante la creación de vacantes catiónicas en la posición A de la perovskita, lo cual provoca una variación de la temperatura de transición ortorrómbica (F_o)-tetragonal (F_t) y tetragonal (F_t)- cúbica (P_c) [6]. Pero a su vez la formación de estas vacantes catiónicas dificulta la densificación del KNN, lo cual indica que la proporción de La^{3+} añadido como dopaje es un factor importante a controlar y optimizar [24].

Por otro lado, el dopaje con Li^+ en las posiciones A del KNN, disminuye la temperatura de sinterización de las cerámicas, actuando como ayudante a la sinterización y producen incrementos de la temperatura de Curie y desplazamientos de la transición ortorrómbica (F_o)-tetragonal (F_t) a menores temperaturas [26, 27, 28]. Las adiciones elevadas de Li^+ pueden

llegar a producir la aparición de fases secundarias con estructura tipo bronce de wolframio y por tanto la cantidad de Li^+ añadido también es un factor a controlar y optimizar [29].

Todos estos resultados descritos ampliamente en la bibliografía indican que las sustituciones iónicas juegan un papel determinante en la mejora de la densificación y de las propiedades eléctricas del KNN.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:

En este apartado se presenta una pequeña introducción a las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de los sólidos obtenidos en este trabajo.

3.1- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF):

La espectroscopia infrarroja (IR) se utiliza fundamentalmente para determinar las energías de las transiciones entre los niveles energéticos vibracionales de moléculas y sólidos.

En un proceso de absorción IR se absorbe completamente un fotón de radiación infrarroja y la molécula o sólido pasa a un estado vibracional más elevado. Para que esta absorción se produzca, la energía del fotón debe ser igual a la separación energética entre dos estados vibracionales.

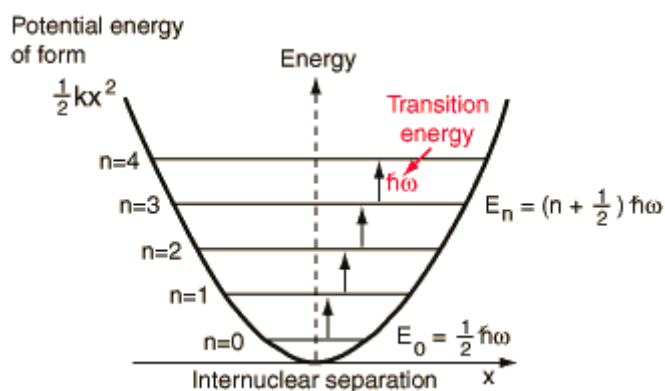


Figura 7- Transiciones desde el nivel vibracional $n=0$ a $n=1$ de una molécula diatómica

El espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (IR-TF) es muy usado actualmente, debido a su alta sensibilidad y al fácil manejo digital de los datos que proporciona. Estos espectrómetros utilizan los datos obtenidos por el detector, recopilados en un interferograma, y lo transforma mediante la técnica matemática de la transformada de Fourier en una función de la frecuencia.

Para realizar una determinación espectroscópicamente se hace pasar radiación infrarroja por una muestra gaseosa, líquida o sólida. Las muestras sólidas suelen prepararse en forma de suspensiones finamente divididas mezcladas con KBr y con las cuales se preparan pastillas por prensado. Los espectros se han obtenido con un espectrofotómetro Avatar 330 FT-IR Thermo Nicolet, del Departamento de Química Inorgánica, en un intervalo de frecuencias entre 400 y 4000cm^{-1} .

3.2- Difracción de rayos X (DRX):

El fundamento de esta técnica reside en la dispersión de radiación X cuando incide sobre los planos sucesivos de átomos que forman un cristal. Esta dispersión se da gracias a que la longitud de onda de la radiación es del orden de las distancias entre planos del cristal y a la disposición regular de la estructura sólida.

Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante: cuando las ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí (interacción destructiva). Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda (interacción constructiva) (figura 8). Es decir, solo los haces difractados que sufren una interferencia constructiva pueden ser medidos por el detector.

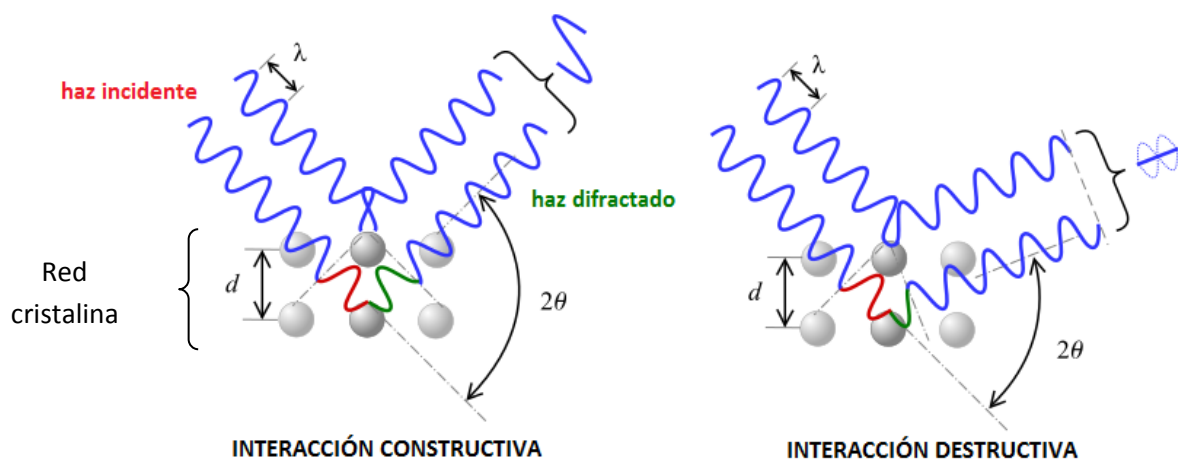


Figura 8- Representación de las interacciones constructivas y destructivas según la ley de Bragg

La condición para que los haces presenten interferencias constructivas viene dado por la ley de Bragg:

d = distancia entre los planos de la red cristalina

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de difracción

n = número entero

λ = longitud de onda de los rayos X

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, por lo que los patrones de difracción proporcionan información de la misma estructura cristalina. Además, gracias a esto cada sustancia cristalina proporciona un patrón de difracción único.

La caracterización estructural de los compuestos obtenidos se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X sobre polvo en un difractómetro de geometría Bragg-Brentano $\theta/2\theta$

PANalytical X'pert PRO MD con un monocromador primario de Ge (111) a temperatura ambiente. La radiación utilizada ha sido la K_{α} del Cu a 40kV y 30mA. Los diagramas de difracción se han obtenido para valores de 2θ entre 10° y 80° con $1^{\circ}/\text{min}$ de velocidad de barrido.

Todos los diagramas de difracción han sido registrados en el Centro Científico y Tecnológico de la Universidad de Barcelona. El estudio de los diagramas de difracción se llevo a cabo con el programa X'Pert HighScore 50 [30] y la identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición y la intensidad de las líneas de difracción con los patrones PDF (Powder Diffraction File) de la base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data).

3.3- Microscopía electrónica de barrido (SEM):

La microscopía de barrido electrónico (SEM) es una técnica que permite la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. El SEM utiliza un haz de electrones para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. Las ventajas del SEM frente a la microscopía óptica son, entre otras, una mayor capacidad de magnificación (hasta 100.000x) y mayor profundidad de campo.

La interacción de los electrones con la materia es compleja ya que pueden darse muchos procesos: absorción, emisión, transmisión, etc. (figura 9)

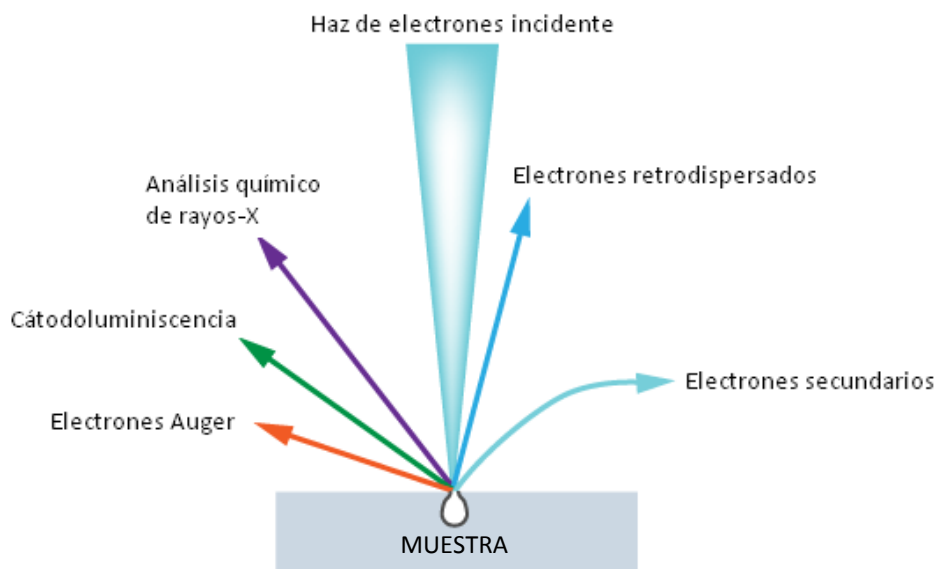


Figura 9- Conjunto de procesos que dan señal en microscopía electrónica de barrido, como consecuencia de la interacción del haz de electrones y la materia.

Tal y como puede verse, hay una gran cantidad de fenómenos que pueden darse y, por tanto, también hay mucha información que se puede obtener al irradiar la muestra con un haz de electrones.

Las imágenes obtenidas y presentadas en este trabajo corresponden a imágenes de electrones secundarios (Secondary Electrons, SE) o electrones retrodispersados (Backscattered Electrons, BSE). SE son los electrones emitidos, en todas las direcciones, por la superficie de la muestra cuando esta es bombardeada con electrones. Este efecto permite la obtención de una imagen tridimensional de la superficie del material observado, lo cual proporciona información de la morfología e incluso el tamaño de grano. Por otro lado los BSE son aquellos electrones dispersados por una colisión elástica de los electrones con la superficie observada. La dispersión de los electrones depende del peso de los átomos con los que colisionan: los átomos más pesados dispersan más que los ligeros, por lo que se obtiene un contraste diferente en la imagen. Los electrones retrodispersados por átomos más pesados proporcionan una imagen más brillante que los ligeros. Al estar basado este contraste en el peso atómico, los BSE pueden usarse para observar la morfología y variaciones de composición simultáneamente.

El estudio de los compuestos obtenidos se ha llevado a cabo en el microscopio de barrido QUANTA 200 acoplado a un analizador Steroscan 260 EDS del Centro Científico y Tecnológico de la Universidad de Barcelona. Para poder obtener resultados óptimos de esta técnica es necesario que la superficie que se va a observar sea conductora, por lo tanto se recubrieron las muestras con una capa de oro mediante *sputtering*.

3.4- Espectroscopia de impedancias (EI):

La espectroscopia de impedancias es una técnica de caracterización electroquímica que permite estudiar las propiedades eléctricas de cualquier material. Esta técnica se basa en la aplicación de un potencial eléctrico a diferentes frecuencias a un cierto material y en el análisis de la impedancia obtenida. Con este análisis se puede determinar la conductancia y la permitividad dieléctrica de manera cuantitativa [31]. La EI utiliza corrientes de baja amplitud, de manera que se lleva a cabo un análisis no invasivo que no afecta el estado electroquímico de la muestra.

La caracterización eléctrica se ha llevada a cabo con un analizador de impedancias HP 4192A en el grupo de Química del Estado Sólido de la UB. Para llevar a cabo el estudio de propiedades eléctricas, ha sido necesario recubrir las muestras en forma de pastilla con una capa de oro de 1µm por *sputtering*. En ellas se ha podido medir la capacitancia (C), o capacidad de un sólido para almacenar carga eléctrica, y las pérdidas dieléctricas, realizando un barrido de temperaturas entre 22 y 500°C; y un barrido de frecuencias entre 0,1 y 10000 kHz.

La permitividad eléctrica de un material (ϵ) se obtiene a partir de la capacitancia (C) mediante la siguiente fórmula:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \frac{A}{t}$$

ϵ_0 = permitividad en el vacío t= grosor de la muestra
 A = superficie de la muestra ϵ = permitividad eléctrica

El valor de ϵ en un material se ve afectado por factores como la existencia de fases secundarias, densidad, conductividad del material o tamaño de grano entre otras.

3.5- Técnicas de análisis térmico:

La IUPAC define las técnicas de análisis térmico como un conjunto de técnicas en las que se mide una propiedad física de una muestra en función de la temperatura, mientras ésta se encuentra sometida a un programa controlado de temperatura (calentando, enfriando o isoterma). Los usos del análisis térmico en estado sólido son muy variados e incluye el estudio de reacciones en estado sólido, descomposiciones térmicas, transiciones de fase y la determinación de diagramas de fase.

Hay dos técnicas muy usadas para estudiar las interacciones materia-calor: Termogravimetría (Termogravimetry, TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

TG es una técnica que mide el cambio de peso de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo, esto aporta información de la temperatura exacta a la que se dan procesos como desorción o descomposición. En cambio, en DSC la muestra recibe calor a la par que una muestra de referencia (una sustancia que no sufra ningún tipo de transformación en la temperatura a la que se lleva a cabo el análisis). En este experimento se mide el flujo de calor necesario para mantener la muestra a la misma temperatura que la referencia, en función del tiempo o la temperatura. De manera que pueden verse procesos exotérmicos (cristalización, oxidación, etc) y endotérmicos (transición vítrea, fusión, etc) que sufre la muestra.

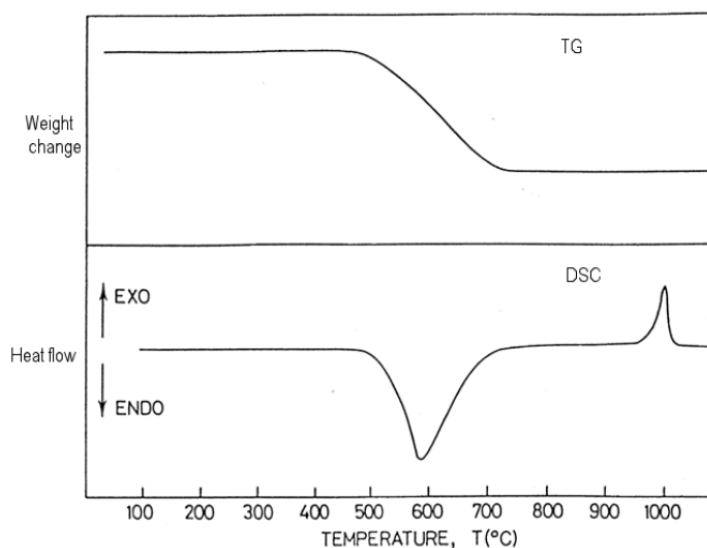


Figura 10- Ejemplo de diagrama de TG y DSC

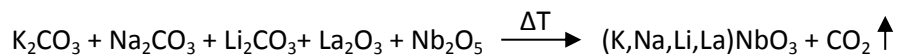
El estudio se ha llevado a cabo en la Unidad de Polimorfismo y Calorimetría del Centro Científico y Tecnológico de la Universidad de Barcelona, utilizando una termobalanza TGA-SDTA 851e/SF/1100. Los ensayos se llevaron a cabo en un intervalo de temperaturas entre 30 y 1000°C, bajo un flujo de aire de 50mL/min y una rampa de temperatura de 10°C/min.

4. SÍNTESIS DE CERÁMICAS BASADAS EN EL KNN:

4.0- Introducción:

En este apartado se describe el procedimiento experimental usado en la preparación del KNN dopado con litio y lantano que posee la fórmula: $(K_{(0,5-0,5y)}Na_{(0,5-0,5y)}Li_y)_{1-3x}La_x□_{2x}NbO_3$ (KNLLN) donde, en este experimento, x es la cantidad de La añadida e y la cantidad de dopaje de litio. La similitud entre los radios atómicos (con coordinación 12 en la posición A de la perovskita) del La^{3+} (1,36Å) con el K^+ (1,64Å) y el Na^+ (1,39Å) [32] hará que el La^{3+} ocupe la posición A en sustitución de estos y se provocara la aparición de vacantes catiónicas a causa de la diferencia de carga entre los iones. El Li^+ (0,76Å) al ser un ión más pequeño podrá ocupar posiciones A pero también es posible que se encuentre en los huecos y vacantes de la estructura con número de coordinación más bajo.

Dado el gran interés científico y tecnológico que supone este material, en los últimos años se han publicado un gran nombre de artículos que hacen referencia a la síntesis del KNN. Uno de los métodos más usados para su obtención es el método cerámico. Se trata de un método de reacción en estado sólido en el cual los iones reaccionantes se encuentran localizados en un lugar concreto del cristal, es decir, se trata de reacciones controladas topoquímicamente. Por ello, para llevar a cabo estas reacciones, se aplican tratamientos térmicos a altas temperaturas a los reactivos de partida (usualmente carbonatos o óxidos), en el caso del KNN:



Posteriormente se realizará un proceso de sinterización que consiste en la densificación del material para compactarlo al máximo y así mejorar sus propiedades.

4.1- Síntesis del KNN dopado con 4% Li y 0,5% La (KNLLN):

En este apartado se describe el procedimiento experimental llevado a cabo en la síntesis de $(K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04})_{0,985}La_{0,005}NbO_3$ (KNN dopado con un 4% de Li y 0,5% de La) y su posterior sinterización mediante reacción en estado sólido.

Como reactivos de partida se utilizaron: K_2CO_3 (Aldrich 99%), Na_2CO_3 (Fluka $\geq 99,5\%$), Li_2CO_3 (Aldrich 99%), Nb_2O_5 (Aldrich 99,9%) y La_2O_3 (Fluka 99,98%). Los carbonatos, por separado, son triturados en un molino de bolas con etanol destilado para disminuir la dispersión de tamaño de partícula que poseen, secados para eliminar el etanol y guardados toda la noche en la estufa a 220°C para evitar su hidratación. A los óxidos se les realiza un tratamiento de 8h a 900°C para deshidratarlos y descarboxilarlos.

Primero se pesan en cantidades estequiométricas todos los reactivos en una balanza analítica, se mezclan y introducen durante 3h en un molino de bolas planetario con bolas de ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 de 5mm de diámetro, utilizando etanol destilado como medio de molturación para homogeneizar la muestra. Una vez finalizado el programa del molino se separan las bolas de la solución de etanol. La mezcla de reactivos se colocan bajo un dispersador durante 10 minutos a ± 1100 rpm para aumentar más el grado de homogeneidad de la muestra y provocar la rotura de posibles aglomerados. Finalmente la mezcla dispersada se deja sedimentar, se sifona el etanol en exceso y se deja reposar hasta que todo el etanol restante se ha evaporado.

La figura 11 muestra el resultado del análisis termogravimétrico (ATG) de la mezcla de reactivos secos, estos resultados nos permiten establecer la temperatura del tratamiento térmico:

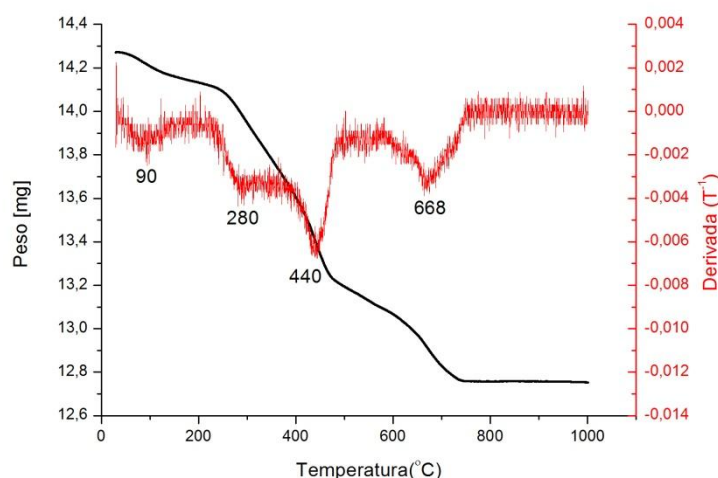


Figura 11 - Curva ATG (negro) y derivada del peso respecto a la temperatura (rojo) de la mezcla de reactivos

La primera pérdida de peso (0,94%) entre 29°C y 191°C puede atribuirse a la eliminación de agua que la muestra ha podido absorber de la atmósfera (90°C) y a la pérdida simultánea de H₂O y CO₂, debido a que entre 100 i 180°C se da la descomposición de AHCO₃ en A₂CO₃ (dónde A es K⁺, Na⁺ o Li⁺). El AHCO₃ se ha podido formar tras la triturración con etanol por la presencia de H₂O y CO₂ atmosférico[32]. Los picos a 280, 440 y 668°C corresponden a la descomposición de carbonatos, es entre estas temperaturas cuando se da la pérdida de peso más importante y puede darse por finalizado el proceso de descomposición de los carbonatos.

Basándonos en este resultado, y en la experiencia del grupo en la preparación de compuestos de la familia del KNN, puede estimarse que la temperatura óptima para realizar el tratamiento térmico para obtener KNN se encuentra a 700°C.

La mezcla de reactivos bien seca se coloca en un crisol de porcelana, se tapa y se somete a un tratamiento a 700°C durante 2h a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min en la mufla (figura 12).

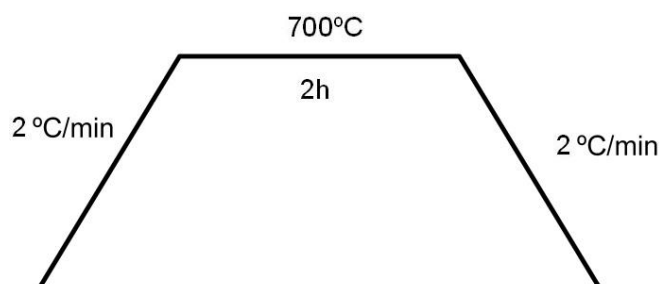


Figura 12- Esquema del tratamiento térmico usado en la síntesis

Una vez finalizado el tratamiento se utiliza una pequeña parte del polvo obtenido para realizar un análisis por difracción de rayos X. El diagrama de difracción obtenido se muestra en la figura 13:

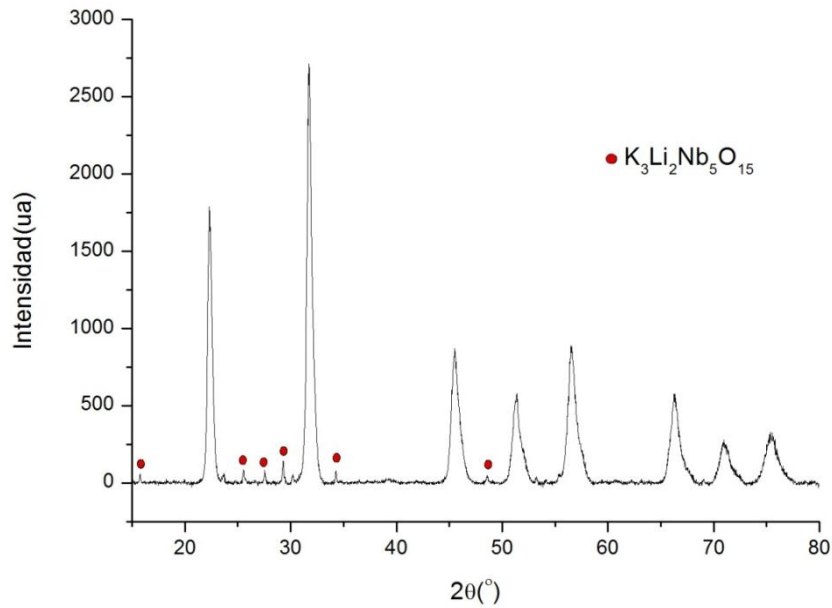


Figura 13- Diagrama de difracción del KNN dopado con 4% Li y 0,5% La obtenido tras el tratamiento térmico a 700°C

El diagrama de difracción muestra la presencia mayoritaria de una fase perovskita asignada al patrón KNbO_3 (PDF 771098). No hay presencia de reactivos de partida por lo que la reacción se ha completado. Sin embargo, si hay máximos de difracción que corresponden a una fase secundaria minoritaria asociada al compuesto $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (PDF 340122) con una intensidad del ~6% respecto al máximo más intenso de la fase mayoritaria.

Otra pequeña cantidad del polvo obtenido tras el tratamiento se mezcla con KBr en un mortero de ágata y se prensa en una pastilla aplicando una presión de 350MPa para obtener su espectro de infrarrojo (figura 14)

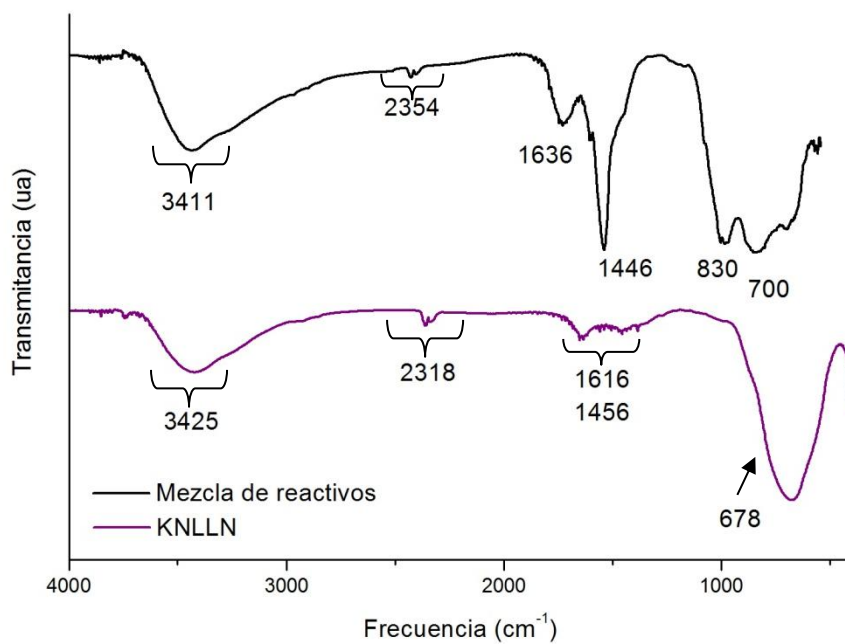


Figura 14- Espectro IR de la mezcla de reactivos (negro) y del KNLLN sintetizado a 700°C (lila)

El espectro IR muestra varias bandas de vibración. En la mezcla de reactivos pueden verse a 3411 cm^{-1} la banda correspondiente a la presencia de un enlace O-H debida a la humedad ambiental y a 1636 cm^{-1} la vibración bending del H_2O . Las bandas a 2354 y 1446 cm^{-1} se deben al stretching C=O y C-O asimétrico respectivamente, causadas por el CO_2 atmosférico y los carbonatos presentes en la mezcla. La banda a 830 cm^{-1} coincide con la vibración correspondiente a la deformación fuera del plano del grupo CO_3^{2-} y a 700 cm^{-1} con la vibración característica Nb-O. En el espectro del KNLLN también pueden verse bandas debidas a la presencia de H_2O a 3425 y 1616 cm^{-1} y a la presencia del CO_2 atmosférico a 2318 y 1456 cm^{-1} , la banda a 1456 cm^{-1} prácticamente desaparece en comparación con la observada en la mezcla de reactivos (a 1446 cm^{-1}), debido a la descomposición de los carbonatos. Por último, la banda intensa a 678 cm^{-1} se corresponde con el stretching simétrico característico del O-Nb-O de los octaedros $[\text{NbO}_6]$ [33-35].

Una vez comprobada la formación de una estructura perovskita el sólido que ha sido tratado a 700°C vuelve a introducirse en el molino de bolas con etanol destilado, en las mismas condiciones que anteriormente. La solución obtenida se decanta a un cristalizador separando las bolas y se vuelve a colocar bajo el dispersador durante 10 minutos a 1100 rpm pero, en este caso, además se le añaden 7 gotas de aglomerante para favorecer la compactación y, por tanto, ayudar a la obtención de una cerámica más densa. El aglomerante usado fue *paraloid*, un polímero acrílico disuelto al 20% en peso en acetona.

La solución dispersada se sifona y se deja reposar hasta que se haya evaporado completamente el etanol. Una vez seco el polvo se pasa por un tamiz de $60\mu\text{m}$ de tamaño de luz de malla y se preparan pastillas de $0,2-0,3\text{g}$ a una presión de 650MPa .

Las pastillas preparadas se colocan en una naveta de platino y se recubren con polvo de sacrificio, se trata de polvo restante del tratamiento a 700°C que se usa para recubrir las pastillas y evitar que elementos como el sodio o el litio presentes en las pastillas difundan fuera de ellas y reaccionen con el oxígeno a causa de la alta temperatura a la que se realiza el tratamiento de sinterización. Una vez las pastillas están completamente recubiertas con polvo de sacrificio se coloca otra naveta de platino a modo de tapa y se introducen en un horno tubular.

El proceso de sinterización se llevó a cabo en dos etapas: un primer paso en el que se realiza un tratamiento de 2h a 700°C con velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para volatilizar el aglomerante poco a poco y evitar la formación de poros en la pastilla. El segundo paso de la sinterización consiste en aumentar la temperatura hasta 1125°C a una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 2h, posteriormente, el tratamiento térmico finalizó con un proceso de enfriamiento lento a una velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente (figura 15) [36]:

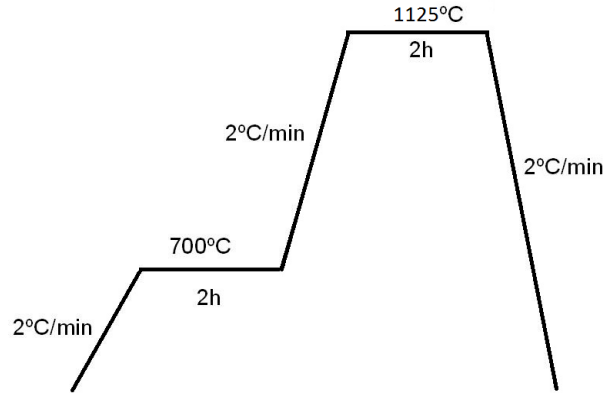


Figura 15- Esquema del tratamiento térmico de sinterización usado.

Una vez finalizado todo el tratamiento, una de las pastillas se pulveriza en un mortero de ágata y se analiza el polvo mediante difracción de rayos X (figura 16).

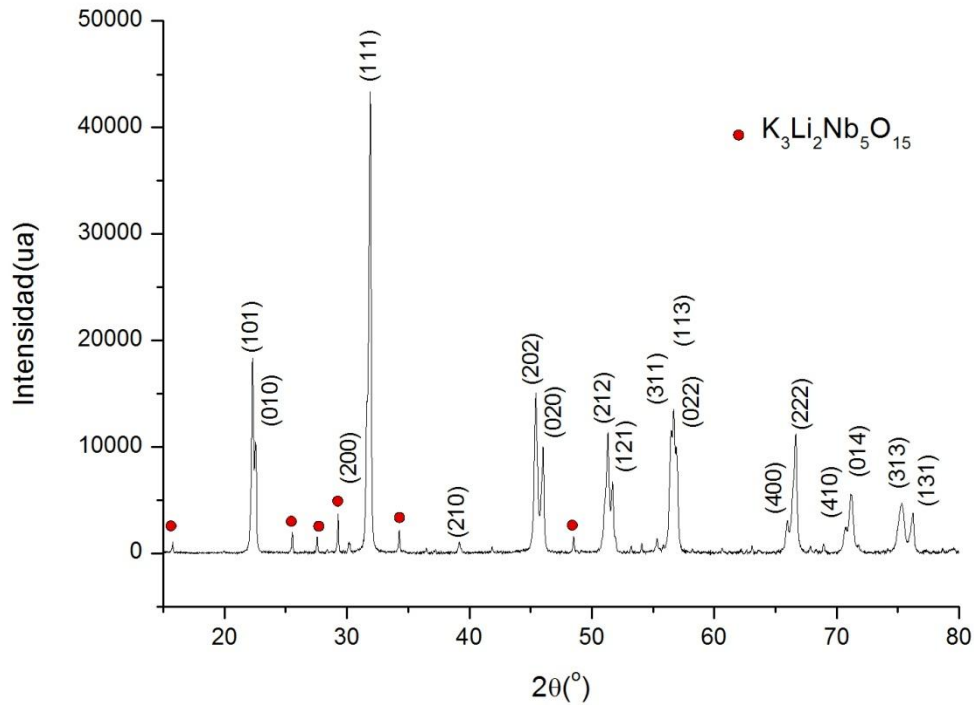


Figura 16- Diagrama de difracción de rayos X del KNN dopado con 4% Li y 0,5% La sintetizado a 700°C durante 2h y sinterizado a 1125°C durante 2h.

El diagrama muestra una estructura cristalina mayoritaria ortorrómbica indexada con el patrón KNbO_3 (PDF 771098) de estructura perovskita. Se puede observar que tras la sinterización los máximos de difracción se han estrechado notablemente y algunos se han desdoblado en dos o tres que antes quedaban solapados, cosa que demuestra una mayor cristalinidad de la muestra. También hay una fase secundaria minoritaria asociada al compuesto $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (PDF 340122) con una intensidad del ~8% respecto al máximo más intenso de la fase mayoritaria. La fase secundaria ha aumentado su proporción respecto a antes de la sinterización, el hecho de que se trate de una fase rica en potasio puede indicar que parte del sodio del compuesto se pierde durante los tratamientos a causa de las altas temperaturas a las que es sometido el sólido.

4.1.1- Cálculo de la densidad del KNLLN:

Para calcular la densidad del material sintetizado y sinterizado es necesario comparar la densidad de las pastillas tratadas con la densidad teórica del material. Debido a que no se conoce la densidad teórica del KNLLN se ha tenido que calcular en función de los parámetros de celda cristalina y la fórmula:

$$\delta = \frac{Z \cdot P_M}{V \cdot N_A}$$

P_M = peso molecular V = volumen de la celda
 Z = número de fórmulas unidad N_A = número de Avogadro

El volumen de la celda se calcula a partir de los parámetros de celda unidad ajustados a una simetría ortorrómbica de grupo espacial Bmm2. A partir de estos parámetros de celda, los planos de la ficha de difracción del patrón KNbO₃ ortorrómbico y los ángulos 2θ del diagrama de difracción de la muestra sinterizada a 1125°C, se lleva a cabo un refinamiento mediante el método de mínimos cuadrados a través del programa AFFMA [37] (tabla 1):

a(Å)	b(Å)	c(Å)	Vcelda(Å ³)	ε
3,9437 (5)	5,638 (1)	5,6698 (6)	126,07	0,93

Tabla 1- Parámetros de celda, volumen de celda y error asociado a la medida para el KNLLN sintetizado.

Si se aplica la fórmula:

P_M (g/mol)	Z	V(Å ³)	$\delta_{teórica}$ (g/cm ³)
171,2278	2	126,07	4,509

Tabla 2- Cálculo de la densidad teórica para el KNLLN sintetizado

La densidad real se determina experimentalmente mediante el método Arquímedes. Este método se basa en el mismo principio de Arquímedes:

“Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo.”

Basándonos en dicho principio podemos calcular la densidad de un sólido sumergiéndolo totalmente en un líquido de densidad conocida, con la ayuda de una balanza analítica que incorpora un set para la determinación de la densidad KERN ABS-A02 y la fórmula:

$$\delta = \frac{A}{A-B} \delta_0$$

A = Masa de la muestra al aire
 B = Masa de la muestra en el líquido de medida
 δ_0 = Densidad del líquido de medida (H₂O)

A (g)	B (g)	δ_0 (g/cm ³)	δ_{real} (g/cm ³)
0,2338	0,1808	0,9991	4,41

Tabla 3- Cálculo de la densidad real para el KNLLN sintetizado utilizando H₂O como líquido de medida

La densidad relativa:
$$\delta_{relativa} = \frac{\delta_{real}}{\delta_{teórica}} \cdot 100$$

Se han obtenido unas pastillas con una densidad relativa del 98%, por tanto el proceso de sinterización es muy eficiente. Pero el aumento de la fase secundaria tras el tratamiento de sinterización es un problema a resolver.

4.2- Modificación del método experimental: eliminación de la fase secundaria

La existencia de la fase secundaria minoritaria $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ tras el tratamiento de síntesis (6%) y su aumento en la sinterización (8%) puede suponer un problema, ya que puede afectar directamente a las propiedades eléctricas del material.

Esta fase secundaria está asociada a un compuesto de fórmula $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, es decir, a una fase rica en potasio que incorpora también al litio. Por tanto, es de suponer que el elemento que más se está volatilizándose es el sodio, es decir, a la temperatura a la que se realiza el tratamiento el sodio está reaccionando con el oxígeno de la atmósfera y se escapa fuera del material provocando la aparición de la fase secundaria. Se ha encontrado en la bibliografía estudios que investigan el efecto de la utilización de un exceso de sodio o potasio en las propiedades eléctricas y la sinterización del KNN [38]. Es por ello que se ha propuesto una variación en el procedimiento. En este apartado se llevará a cabo la descripción de la estrategia usada para intentar reducir y eliminar la fase secundaria presente en el KNN dopado con 4%Li y 0,5% La (KNLLN) obtenido en el apartado anterior. De manera que su fórmula inicial descrita en el apartado 4.0 es modificada: $(K_{(0,5-0,5y)}Na_{(0,5-0,5y+z)}Li_y)_{1-3x}La_x□_{2x}NbO_3$, donde z es la cantidad de sodio en exceso añadido.

4.2.1- Síntesis de KNLLN utilizando un exceso de Na:

Se ha encontrado en la bibliografía un estudio que investiga el efecto de la utilización de un exceso de sodio o potasio en las propiedades eléctricas y la sinterización del KNN [38]. En este trabajo observaban que al añadir este exceso no solo se mejoraban las características de sinterabilidad, sino que, además se conseguía la obtención del material con una composición muy cercana a la pura. Por ello, con el objetivo de eliminar la fase secundaria se llevó a cabo la preparación de KNN dopado con 4%Li y 0,5%La con diferentes excesos de sodio. El procedimiento a seguir es el mismo que en el apartado 4.1, pero al realizar la pesada de reactivos se recalculan las cantidades a pesar contemplando la fórmula $(K_{0,48}Na_{(0,48+z)}Li_{0,04})_{0,985}La_{0,005}NbO_3$, donde z es el exceso de sodio añadido.

Tras realizar la pesada estequiométrica de cada reactivo en la balanza analítica (con un 2%, 4% y 5% de exceso de sodio) las diferentes composiciones se trituran por separado en el molino de bolas con etanol destilado, durante 3 horas. A continuación la mezcla se coloca bajo el dispersador durante 10 minutos. Cuando el polvo se encuentra bien seco se somete a un tratamiento térmico a 700°C durante 2 horas (figura 12). Una pequeña parte del polvo obtenido se utiliza para realizar un análisis por difracción de rayos-X:

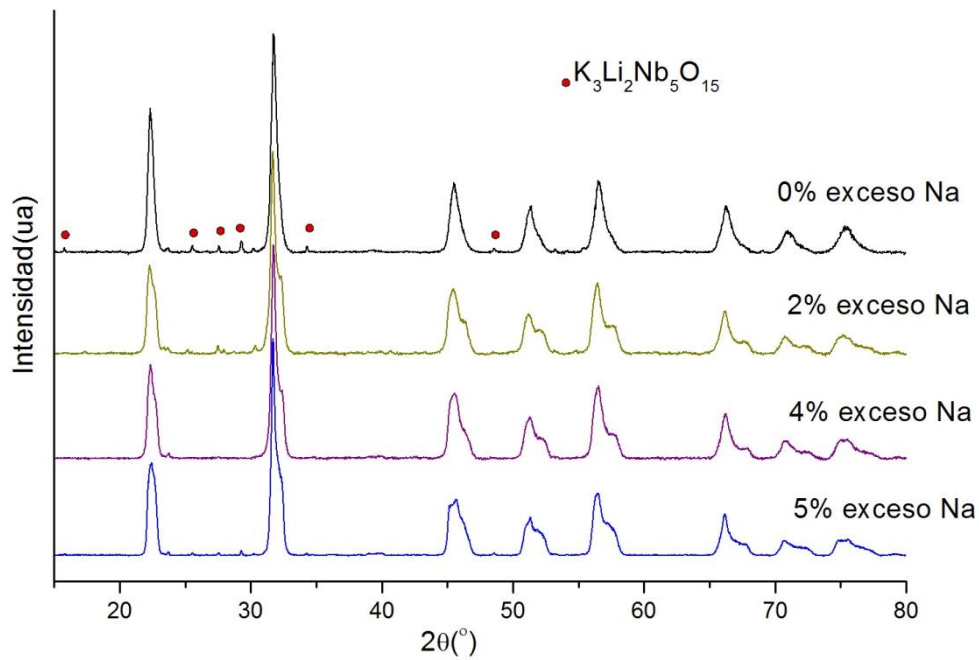


Figura 17- Diagramas de difracción de rayos-X del KNN dopado con un 4%Li, 0,5%La y un exceso en sodio del 0, 2, 4 y 5% obtenidos tras el tratamiento térmico a 700°C

Utilizando un 2% de exceso en sodio la intensidad de los máximos correspondientes a la fase secundaria ha disminuido respecto al KNN sin exceso de sodio, en el diagrama de difracción del 4% en exceso de Na no se aprecia la presencia de estos picos y en el caso del 5% en exceso de sodio sí que aparecen, mostrando un 1% de fase secundaria. Por tanto, puede apreciarse que al añadir un cierto exceso de sodio se disminuye y elimina la fase $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ tras la calcinación. Por ello los compuestos con 4 y 5% en exceso de sodio, que no muestran fase secundaria o solo una mínima cantidad de ella, se vuelven a triturar en el molino de bolas con etanol y se les añade el aglomerante bajo el dispersador, se tamizan, preparan pastillas y se sinterizan a 1125°C (figura 15). Una vez finalizado todo el tratamiento de sinterización una de las pastillas se pulveriza en un mortero de ágata y se analiza el polvo mediante difracción de rayos-X (figura 18).

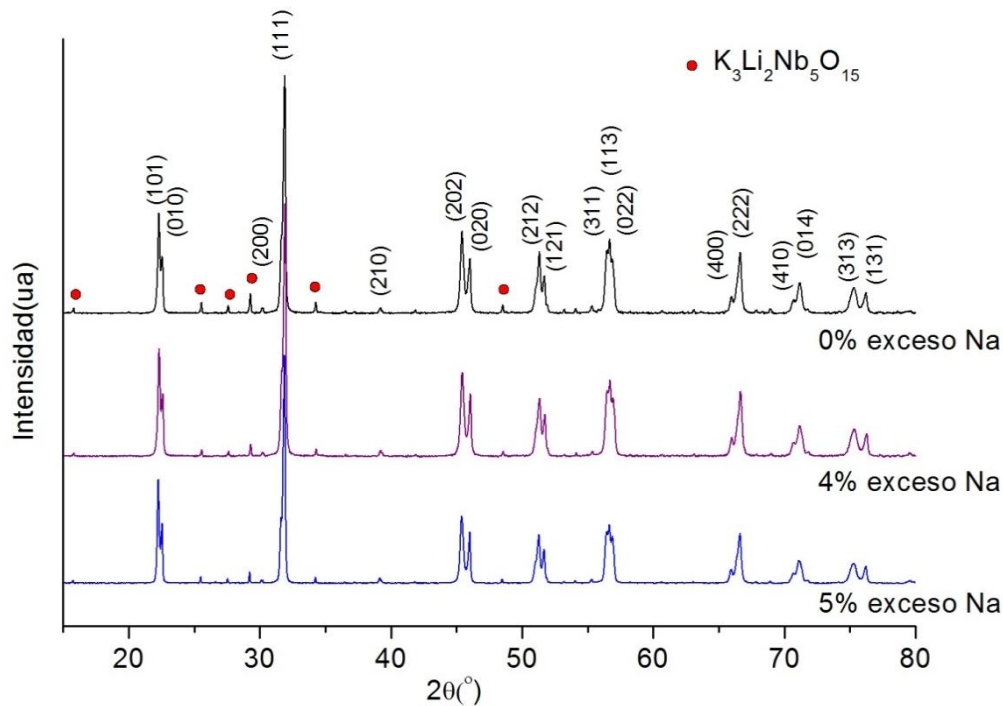


Figura 18- Diagramas de difracción de rayos-X del KNN dopado con un 4%Li, 0,5%La y un exceso en sodio del 0, 4 y 5% sintetizados a 700°C durante 2h y sinterizados a 1125°C durante 2h

El diagrama muestra, para todos los compuestos, una estructura cristalina mayoritaria ortorrómbica. Tras la sinterización los máximos de difracción se estrechan en todos los casos a causa de que las muestras tienen una mayor cristalinidad. La fase secundaria $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ aparece en todos los diagramas de difracción, pero el caso del compuesto con 0% en exceso presenta una intensidad $\sim 8\%$, mientras que en los casos del 4 y 5% de exceso se muestra una intensidad de un ~ 4 y $\sim 5\%$ respecto al máximo más intenso de la fase mayoritaria respectivamente. Puede observarse que la fase secundaria puede ser eliminada en la calcinación, pero reaparece en la sinterización. Aunque el uso de un 4 o 5% exceso en sodio no elimina esta fase en la sinterización si que reduce su presencia notablemente de un 8% a un 4% (en el caso del compuesto dopado con un 4% en exceso de Na).

4.2.2- Cálculo de la densidad del KNLLN preparado con exceso en sodio:

Utilizando la misma metodología descrita en el apartado 4.1.1 se realizó un cálculo de la densidad de los compuestos de KNLLN con exceso de sodio.

Exceso en Na	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V celda(Å ³)	ε
0%	3,9437 (5)	5,638 (1)	5,6698 (6)	126,07	0,93
4%	3,9437 (5)	5,638 (1)	5,6698 (6)	126,07	0,99
5%	3,9431 (5)	5,638 (1)	5,6698 (6)	126,07	0,93

Tabla 4- Parámetros de celda, volumen de celda y error asociado a la medida para el KNLLN sintetizado con diferentes excesos de Na

En la tabla 5 se muestran las densidades relativas obtenidas de la relación entre la densidad real y la teórica calculada para los diferentes compuestos:

Exceso en Na	δ _{real} (g/cm ³)	V celda(Å ³)	δ _{teórica} (g/cm ³)	δ _{relativa} (%)
0%	4,41	126,07	4,50	98
4%	4,42	126,07	4,53	97
5%	4,34	126,07	4,53	95

Tabla 5- Cálculo de la densidad relativa para el KNLLN sintetizado con diferentes excesos de Na

La densidad relativa obtenida en todos los casos es alta. Al añadir un exceso de sodio se disminuye la fase secundaria del KNLLN sintetizado, pero también se disminuye la densidad relativa del compuesto. Una posible explicación a esta tendencia podría ser que el mismo sodio en exceso al reaccionar con el oxígeno y escapar del compuesto, cree poros que disminuyan la densidad del sólido obtenido, también podría deberse a que la misma fase secundaria favorezca una mayor densidad.

4.2.3- Caracterización microestructural:

La figura 19 muestra las micrografías del KNN dopado con 4%Li y 0,5%La con 0, 4 y 5% de exceso en sodio sintetizados a 700°C durante 2h y sinterizados a 1125°C durante otras 2h.

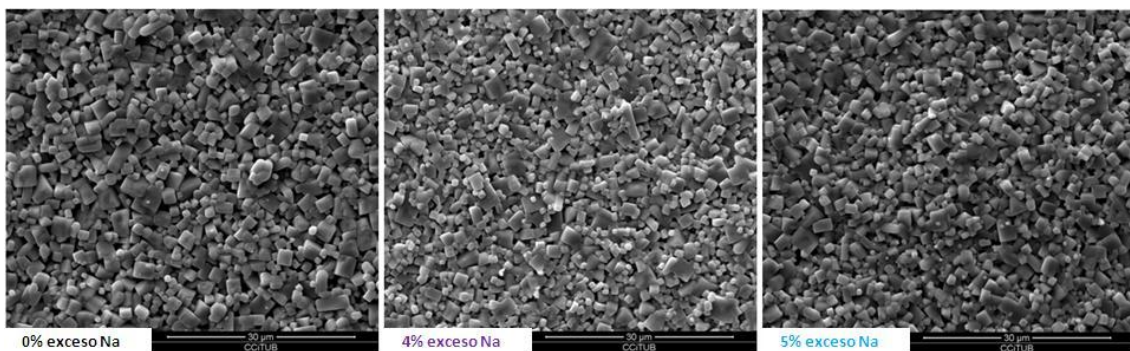


Figura 19- Imágenes SEM para los compuestos de KNN dopados con 4%Li, 0,5%La y con diferentes excesos de Na

Se observa la morfología típica del KNN, que consiste en granos de forma cúbica. Hay una mayor dispersión del tamaño de grano en el caso del 4 y el 5% de exceso en Na respecto al 0% de exceso. También es posible apreciar como en el caso del compuesto dopado con un 5% de exceso en Na los granos están ligeramente menos compactados y pueden verse algunos poros, cosa que explica la densidad más baja obtenida para este compuesto.

4.3- Preparación de compuestos KNN con diferente proporción de dopaje de litio y lantano:

Una vez reducida la fase secundaria $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ mediante la utilización de un exceso de sodio en compuestos de KNN dopados con 4% Li y 0,5% La, se prosiguió a la síntesis de compuestos con diferente combinación de dopaje de litio y lantano, utilizando siempre un 4% de exceso en sodio para reducir la presencia de la fase secundaria, mediante la utilización del mismo procedimiento experimental anteriormente descrito en el apartado 4.1, con el objetivo de ver si las propiedades de los compuestos varían según varía el dopaje.

4.3.1- Síntesis de KNN dopado con 4% litio y variable % de lantano:

En este apartado se procederá a la descripción de los sólidos obtenidos de fórmula: $(K_{0,48}Na_{0,52}Li_{0,04})_{1-3x}La_xNbO_3$, dónde la x es la cantidad de lantano añadido: 0,25, 0,5 y 0,75%.

Siguiendo los pasos ya descritos se pesan estequiométricamente cada reactivo de partida, se mezclan y trituran en el molino de bolas, pasan por el dispersador y el polvo restante se somete a un tratamiento de calcinación durante 2h a 700°C. A continuación se analiza mediante difracción de rayos X:

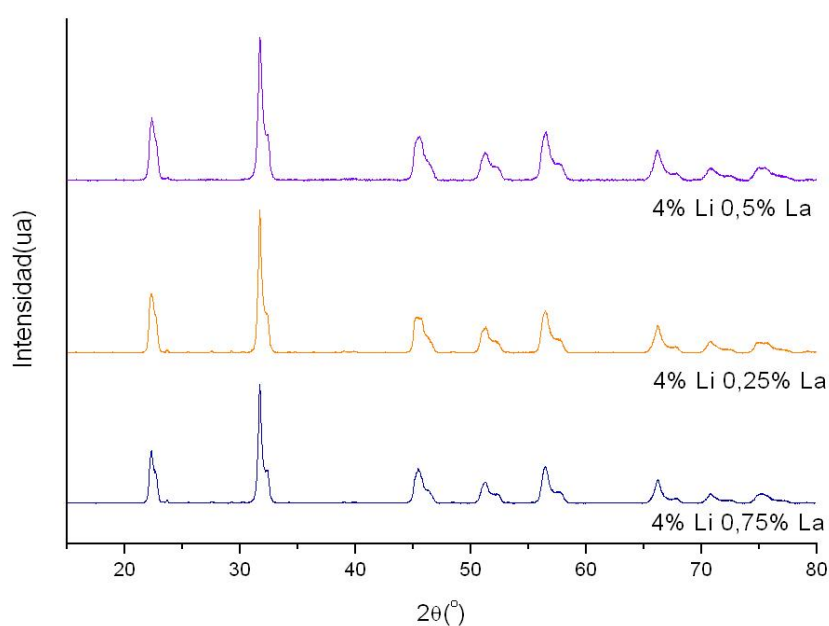


Figura 20- Diagramas de difracción de rayos X de la calcinación del KNN dopado con un 4% Li, diferente porcentaje de La y un 4% exceso de sodio.

Tras la calcinación el diagrama de difracción muestra, para todos los compuestos, una fase perovskita asignada a partir de la ficha patrón KNbO_3 (PDF 771098) y no se aprecia la presencia de fases secundarias.

A continuación este polvo calcinado es triturado de nuevo, dispersado junto con el aglomerante, tamizado y compactado en pastillas sinterizadas durante 2h a 1125°C . Finalmente las pastillas son trituradas y se analiza el polvo cristalino obtenido por difracción de rayos-X:

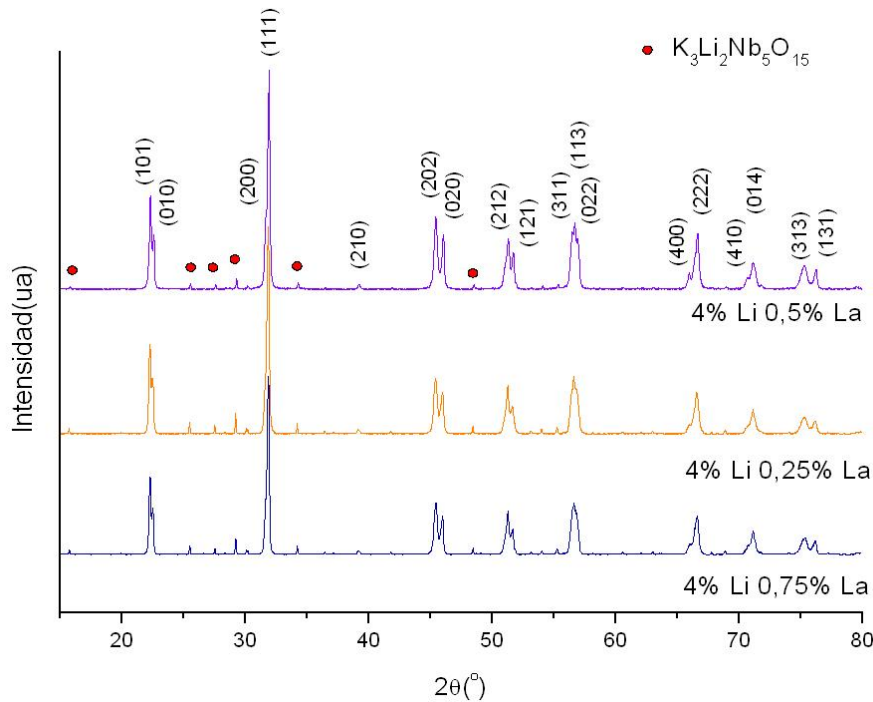


Figura 21- Diagramas de difracción de rayos-X de la sinterización del KNN dopado con un 4% Li, diferente porcentaje de La y un 4% exceso de Na.

En los diagramas de difracción las cerámicas presentan una fase provskita mayoritaria con estructura ortorrómbica asignada mediante el patrón KNbO_3 (PDF 771098). Tal y como puede apreciarse, tras la sinterización, en todos los casos reaparece la fase secundaria correspondiente al $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (PDF 340122) que presenta una intensidad de ~ 6 y ~ 5 , respecto al máximo más intenso, para el 0,25% La y 0,75% La respectivamente.

Finalmente se calculan las densidades relativas de los tres compuestos a partir de la densidad real y la teórica calculadas a partir de los parámetros de celda obtenidos con los resultados de difracción, mediante el procedimiento descrito en el apartado 4.1.1.

KNN 4% Li	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V celda(Å ³)	ε
0,25% La	3,9437 (5)	5,638 (1)	5,6698 (6)	126,07	0,93
0,5% La	3,9437 (5)	5,638 (1)	5,6698 (6)	126,07	0,99
0,75% La	3,9437 (5)	5,638 (1)	5,6698 (6)	126,07	0,93

Tabla 6- Parámetros de celda, volumen de celda y error asociado a la medida para el KNN dopado con un 4% Li, diferente porcentaje de La y un 4% exceso de Na

KNN 4% Li	δ _{real} (g/cm ³)	V celda(Å ³)	δ _{teórica} (g/cm ³)	δ _{relativa} (%)
0,25% La	4,40	126,07	4,53	97
0,5% La	4,40	126,07	4,53	97
0,75% La	4,42	126,07	4,54	97

Tabla7- Cálculo de la densidad relativa para el KNN dopado con un 4% Li, diferente porcentaje de La y un 4% exceso de Na.

La densidad obtenida para todos los compuestos es del 97%, lo que supone una alta densidad.

4.3.2- Síntesis de KNN dopado con 0,5% lantano y variable % de litio:

En este apartado se procederá a la descripción de los sólidos obtenidos de fórmula: $(K_{(0,5-0,5y)}Na_{(0,5-0,5y+0,04)}Li_y)_{0,985}La_{0,005}NbO_3$, donde la y es la cantidad de litio añadido: 4, 6 y 8%.

Siguiendo los pasos ya descritos se pesan estequiométricamente cada reactivo de partida, se mezclan y trituran en el molino de bolas, se pasan por el dispersador y el polvo restante se somete a un tratamiento de calcinación durante 2h a 700°C. A continuación la muestra se tamiza y se analiza mediante difracción de rayos X:

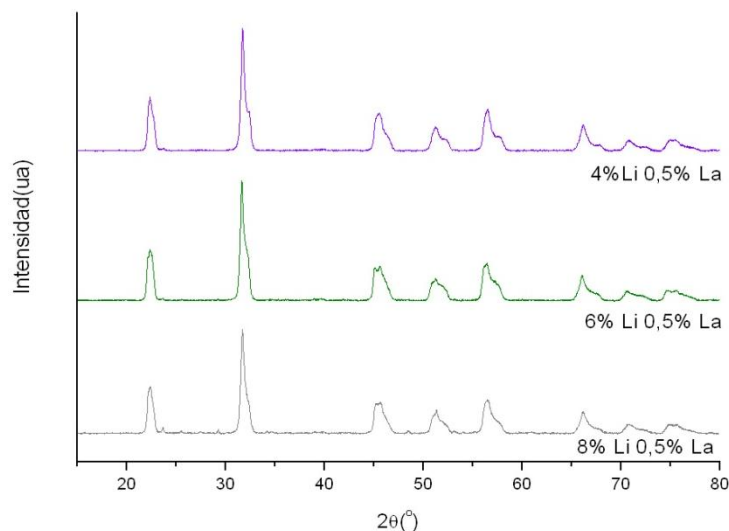


Figura 22- Diagramas de difracción de rayos X de la calcinación del KNN dopado con un 0,5% La, diferente porcentaje de Li y un 4% exceso de sodio.

Tras la calcinación el diagrama de difracción muestra, para todos los compuestos, una fase perovskita asignada a partir de la ficha patrón KNbO_3 (PDF 771098) y no se aprecia la presencia de fases secundarias en el caso del 4 y 6% de Li, el diagrama de difracción del compuesto con 8% Li se aprecian máximos correspondientes a una fase secundaria con una intensidad del ~3% respecto al máximo más intenso.

A continuación este polvo calcinado es triturado de nuevo, dispersado junto con el aglomerante, tamizado y compactado en pastillas sinterizadas durante 2h a 1125°C . Finalmente las pastillas son trituradas y se analiza el polvo cristalino obtenido mediante difracción de rayos-X:

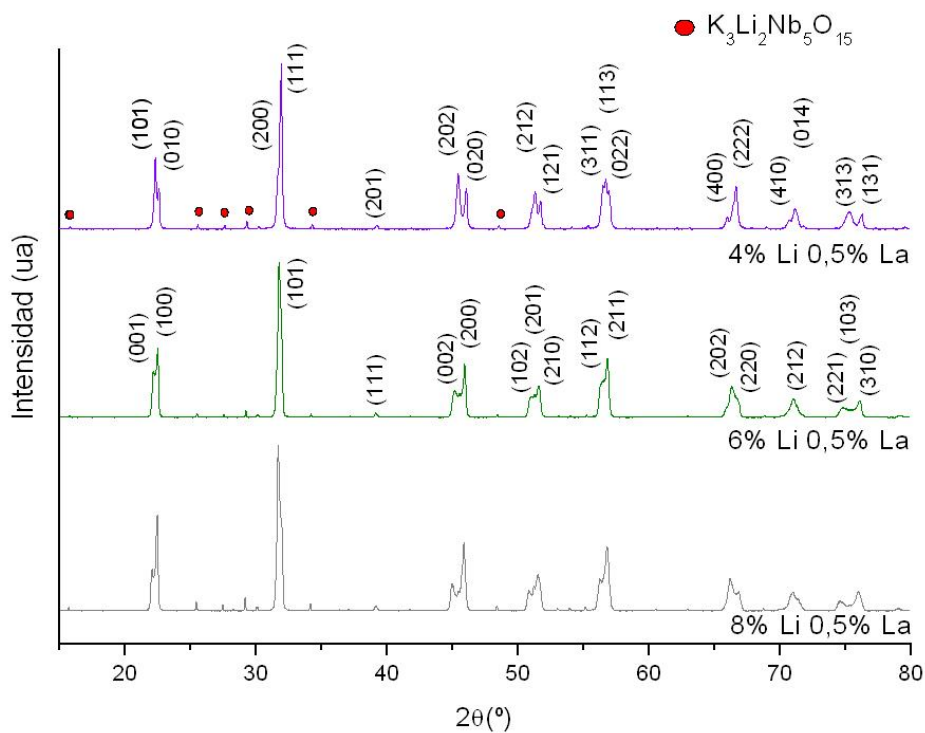


Figura 23- Diagramas de difracción de rayos X de la sinterización del KNN dopado con un 0,5% La, diferente porcentaje de Li y un 4% exceso de sodio.

En los diagramas de difracción las cerámicas presentan una fase perovskita mayoritaria con estructura ortorrómbica asignada mediante el patrón KNbO_3 (PDF 771098) para el compuesto con un 4% Li y una fase perovskita tetragonal asignada con el patrón de KNbO_3 (PDF 710945) para los compuestos con 6 y 8% Li, esta simetría no se apreciaba tras la calcinación debido al solapamiento de los picos previos a la sinterización.

Al aumentar el porcentaje de litio se produce un cambio de la estructura del KNN de ortorrómbico a tetragonal, es decir, al aumentar el porcentaje de Li se está atravesando la frontera de fase morfotrópica (MPB). Esto se debe a que el Li sustituye al Na y al K en la posición A de la perovskita, por la que la solución sólida pasa de $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ (KNN) a KNN-LiNbO_3 , a pesar de que el KNN y el LiNbO_3 poseen una estructura perovskita con octaedros

NbO₆ en el caso del LiNbO₃ se trata de una estructura muy distorsionada, debido a que el litio no se encuentra exactamente en el centro de la cavidad A de la pervskita, sino que se encuentra desplazado hacia uno de los lados, de manera que el litio queda estabilizado y la estructura distorsionada. Es esta distorsión que aporta el LiNbO₃ a la solución sólida lo que provoca una transformación de fase de ortorrómbico a tetragonal al aumentar el porcentaje de litio presente [29].

Para todos los compuestos puede apreciarse la presencia de la fase secundaria K₃Li₂Nb₅O₁₅ (PDF 340122) que presenta una intensidad de ~4 y ~8%, respecto al máximo más intenso, para el 6% Li y 8% Li respectivamente. Es posible, que el aumento del porcentaje de litio en el compuesto hace aumentar también la presencia de la fase secundaria.

Finalmente se calculan las densidades relativas de los compuestos a partir de la densidad real y la teórica calculadas con los parámetros de celda obtenidos con los resultados de difracción por el procedimiento descrito en el apartado 4.1.1, pero en este caso debe calcularse a partir de los parámetros de celda unidad ajustados para una simetría tetragonal de grupo espacial P4mm para los compuestos dopados con 6 y 8% Li. Partiendo de estos parámetros, los planos del patrón de KNbO₃ (PDF 710945) y los ángulos 2θ del diagrama de difracción de las muestras sinterizadas a 1125°C se lleva a cabo un refinamiento mediante el programa AFFMA [37] (tabla 8)

KNN 0,5% La	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V celda(Å ³)	ε
4% Li	3,9437 (5)	5,638 (1)	5,6698 (6)	126,07	0,99
6% Li	3,956 (2)	3,956 (2)	4,012 (3)	62,75	4,12
8% Li	3,956 (2)	3,956 (2)	4,022 (3)	62,96	3,68

Tabla 8- Parámetros de celda, volumen de celda y error asociado a la medida para el KNN dopado con 0,5% La, diferente porcentaje de Li y un 4% exceso en sodio.

Si aplicamos la fórmula para obtener la densidad teórica y el método de Arquímedes para medir la real, se obtienen los resultados de la siguiente tabla:

KNN 0,5% La	δ _{real} (g/cm ³)	V celda(Å ³)	δ _{teórica} (g/cm ³)	δ _{relativa} (%)
4% Li	4,40	126,07	4,53	97
6% Li	4,37	62,79	4,54	96
8% Li	4,21	62,96	4,51	93

Tabla 9- cálculo de la densidad relativa para el KNN dopado con 0,5%La, diferente porcentaje de Li y un 4% de exceso en sodio

Se obtienen también pastillas densas, pero con una densidad menor en aumentar el porcentaje de litio.

4.3.3- Caracterización microestructural:

En la figura 24 se muestra el estudio morfológico llevado a cabo mediante microscopía electrónica de rastreo de todos los compuestos obtenidos. En estas micrografías puede observarse que todos los compuestos muestran la morfología típica del KNN, que consiste en granos de forma cúbica y una distribución heterogénea del tamaño de grano. Todos muestran unos tamaños de grano similares, excepto el compuesto dopado con 4%Li, 0,5%La y 4% exceso en Na, que muestra un tamaño de grano inferior a los demás compuestos.

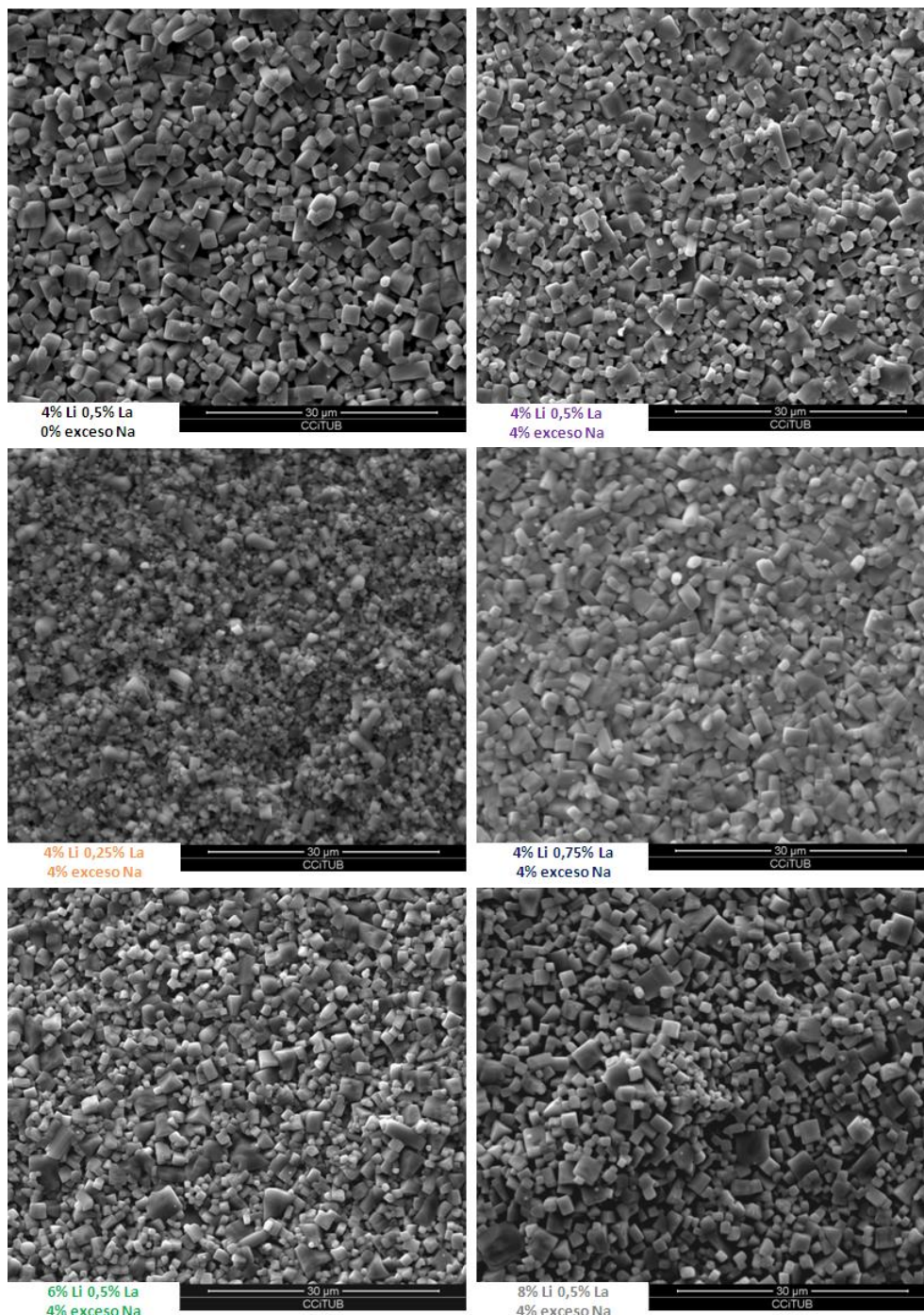


Figura 24 – Imágenes SEM de las muestras obtenidas

5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS:

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante espectroscopia de impedancias, así como su discusión en función del dopaje añadido al KNN.

5.0- Estudio de la variación de la constante dieléctrica en función del exceso de sodio añadido

En la figura 25 se representa la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura a una frecuencia de 100kHz para las muestras de KNLLN con excesos del 0, 4 y 5% en sodio sintetizadas a 700°C durante 2h y sinterizadas a 1125°C.

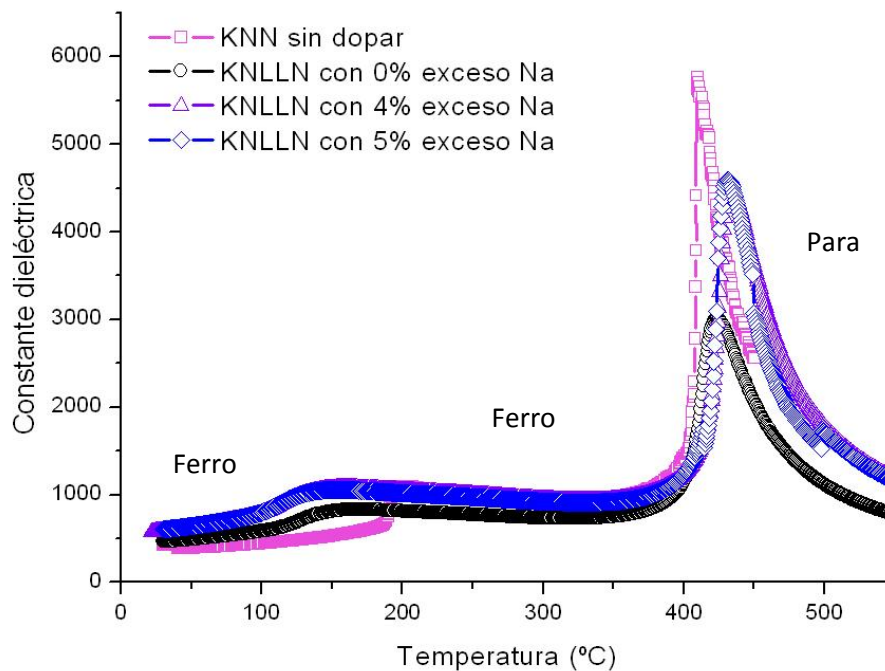


Figura 25- Variación de la constante dieléctrica respecto a la temperatura de las muestras de KNLLN con diferentes excesos en Na

En todos los casos se muestran dos máximos en la variación de la constante dieléctrica, asociados a las transiciones de fase. El máximo situado a mayor temperatura se corresponde con la transición de fase cúbica paraeléctrica-tetragonal ferroeléctrica (T_c). A temperatura menor se encuentra la transición de fase tetragonal ferroeléctrica- ortorrómbica ferroeléctrica (T_{o-t}).

Se aprecia un desplazamiento de las temperaturas de fase, la T_c a temperaturas ligeramente mayores y la T_{o-t} a menores, según el dopaje. En la figura 26 se muestra de manera esquemática este cambio en la temperatura de las transiciones:

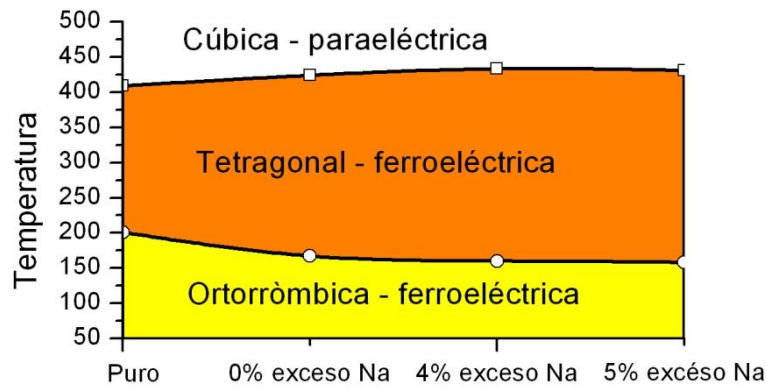


Figura 26- Variación de la temperatura de transición T_c i T_{o-t} para el KNN puro y el KNLLN con diferentes excesos en Na

Tal y como puede apreciarse tanto en la figura 25 como 26 la introducción de un dopaje de 4%Li y 0,5%La provoca un desplazamiento de las temperaturas de transición respecto al KNN puro, hay que destacar que entre el KNLLN dopado con 4 y 5% de exceso en sodio no existe una diferencia significativa entre las temperaturas de transición, mientras que existe una diferencia de 7°C para la transición T_{o-t} y 9°C para la T_c respecto al compuesto con 0% exceso. La gran diferencia entre estos compuestos reside en la cantidad de fase secundaria que poseen, por lo que queda demostrado que es importante reducir y/o eliminar la fase secundaria presente, ya que afecta directamente a las propiedades eléctricas del material.

A continuación en la figura 27 se muestran las pérdidas dieléctricas de los compuestos en función de la temperatura, medidas a 100kHz:

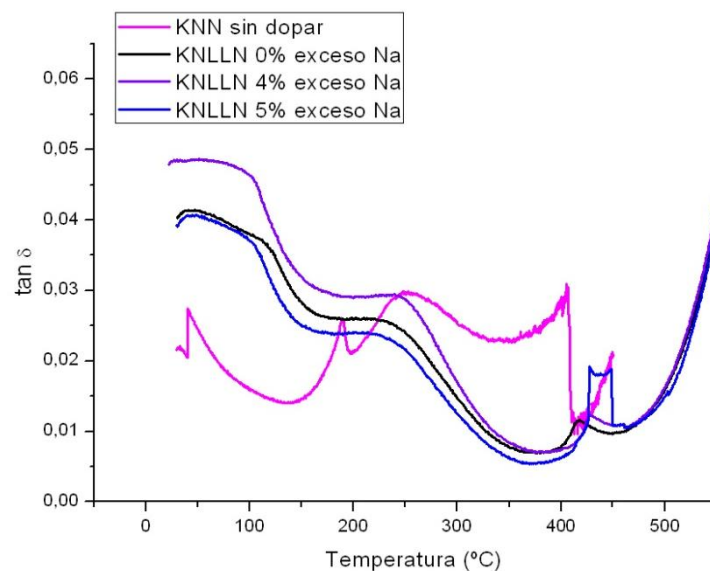


Figura 27- Pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) de las muestras de KNLLN

Los resultados muestran unas pérdidas dieléctricas bajas propias de un material dieléctrico denso y que disminuyen ligeramente a temperaturas más altas. En la búsqueda de un buen

material dieléctrico es importante tener una constante dieléctrica elevada, pero también es muy importante lograr esa alta constante con unas pérdidas mínimas.

5.1- Estudio de la variación de la constante dieléctrica para el KNN dopado con 4% litio y variable % de lantano

La variación de la constante y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura a una frecuencia de 100kHz para las muestras de KNN dopadas con 4%Li y 0,25, 0,5 y 0,75%La queda representada en la figura 28:

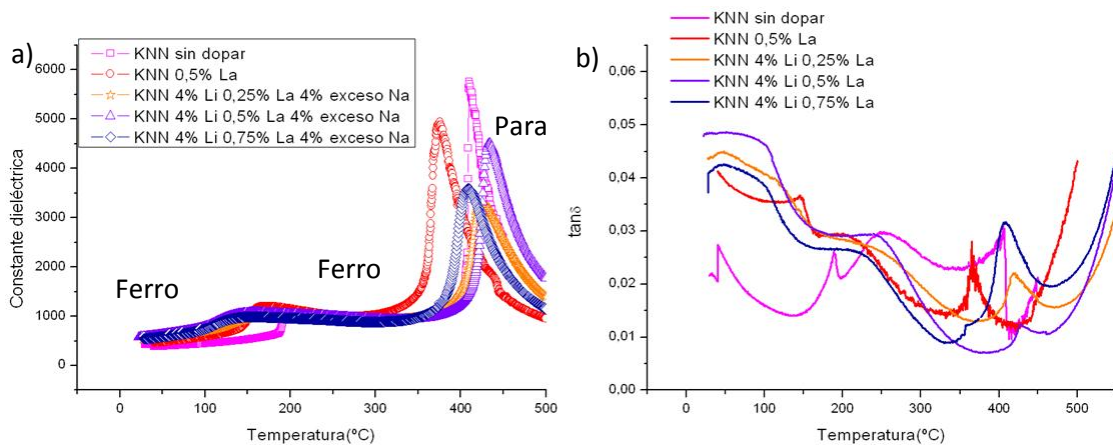


Figura 28- a) Variación de la constante dieléctrica respecto a la temperatura de las muestras de KNN dopado con 4%Li y diferente % de La b) Pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) de las muestras

La variación de la permitividad con la temperatura muestra, en todas las muestras, las dos transiciones de fase características del KNN. Como en el caso anterior las temperaturas T_c y T_{o-t} se modifican:

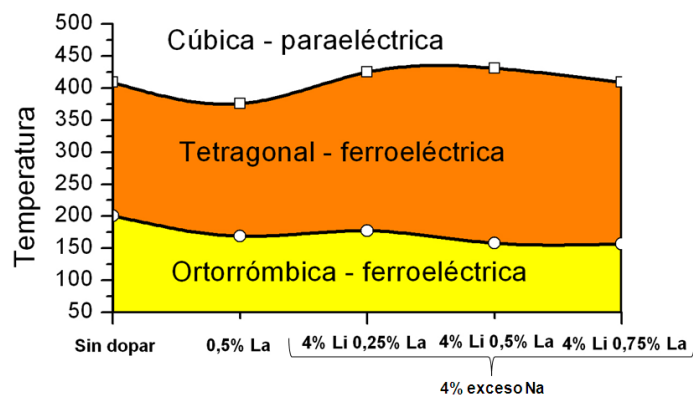


Figura 29- Variación de la temperatura de transición T_c i T_{o-t} para el KNN puro, dopado con 0,5% La y dopado con 4%Li y diferentes % de La

La introducción de un dopaje de 4%Li y variable % de lantano provoca un desplazamiento de las temperaturas de transición respecto al KNN puro o el KNN únicamente dopado con un 0,5% La. Se observa que al dopar solo con 0,5% La ambas temperaturas de transición se desplazan a

menores temperaturas, mientras que con el dopaje con 4%Li y La a la vez se tienden a separar más las dos transiciones, desplazando T_c a temperaturas mayores y T_{o-t} a menores.

5.2- Estudio de la variación de la constante dieléctrica para el KNN dopado con 0,5% de La y variable %Li:

En la figura 30 se representa la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura a una frecuencia de 100kHz en los compuestos obtenidos dopando el KNN con 4, 6 o 8% de litio y 0,5% de lantano con un exceso del 4% en sodio, el KNN sin dopar y el KNN únicamente dopado con un 4% en Li.

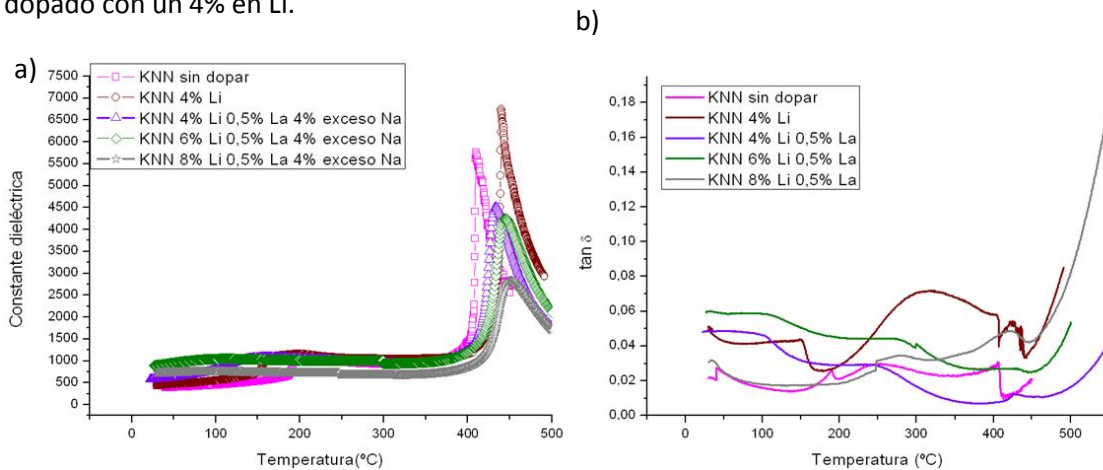


Figura 30- a) Variación de la constante dieléctrica respecto a la temperatura de las muestras de KNN dopado con 0,5%La y diferente % de Li b) Pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) de las muestras

En el caso de los compuestos dopados con 6 y 8% de Li y 0,5%La la T_c se desplaza a mayores temperaturas que el KNN sin dopar o el dopado con 4%Li y 0,5%La, además presentan constantes dieléctricas más elevadas que este y no presentan la transición T_{o-t} , lo cual confirma lo observado en el diagrama de difracción, estos compuestos ya poseen una estructura tetragonal a temperatura ambiente. En la gráfica de pérdidas se observa que el compuesto con 6% Li tiene unas pérdidas superiores al dopado con un 4% (aunque posee una constante dieléctrica similar) y el 8% Li a bajas temperaturas posee unas pérdidas menores a los otros compuestos, pero a altas temperaturas estas pérdidas se disparan. Al representar las temperaturas de transición para cada compuesto:

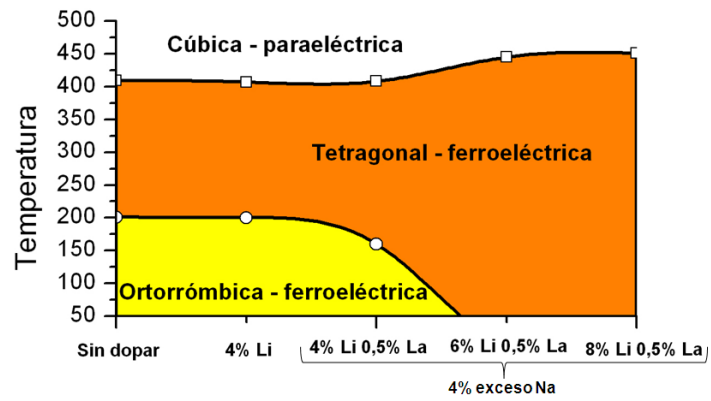


Figura 31- Variación de la temperatura de transición T_c i T_{o-t} para el KNN puro, dopado con 4% Li y dopado con 0,5% La y diferentes % de Li

En la figura 31 se ve claramente como el dopaje aumenta drásticamente el intervalo de temperaturas en las cuales el compuesto posee una estructura tetragonal y, por lo tanto, también propiedades ferroeléctricas.

6. CONCLUSIONES:

Se ha logrado sintetizar con éxito cerámicas densas basadas en el $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ dopado con litio y lantano. Como consecuencia del dopaje se ha podido observar:

- Altas densidades para todos los compuestos.
- Reducción de la presencia de la fase secundaria $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ en el compuesto, mediante la adición de un exceso de sodio.
- La variación de las temperaturas de transición de fase indica que el litio y el lantano entran dentro de la estructura modificando las propiedades del KNN.
- Las pérdidas dieléctricas presentan una evolución más suave con la temperatura y presentan un valor similar al KNN, sin modificar notablemente el valor de la constante dieléctrica.
- El dopaje con litio y lantano produce un aumento del intervalo de temperaturas en las que el material posee estructura tetragonal, hasta el punto de hacer desaparecer a temperatura ambiente la transición ferroeléctrica ortorrómbica-ferroeléctrica tetragonal. Por lo tanto, se obtiene un amplio intervalo de temperaturas en las cuales el KNN posee una constante dieléctrica de valor estable, antes de perder sus propiedades ferroeléctricas a altas temperaturas (T_c).

En definitiva, el dopaje y las modificaciones utilizadas en el método de síntesis de este trabajo han permitido mejorar las propiedades del KNN, lo cual supone una relevante mejora de este material como dieléctrico para aplicaciones futuras.

7. BIBLIOGRAFÍA:

- [1] Z. Ye "High-performance piezoelectric single crystals of complex perovskite solid solutions" MRS bulletin, 2009, **34**, 277-283.
- [2] "PROTOCOLOS DE VIGILANCIA SANITARIA ESPECÍFICA: PLOMO" Ministerio de Sanidad y Consumo Español 1999.
- [3] EU-Directive 2002/95/EC: "Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS)" Off. J. Eur. Union, 2003, **46**, (L37), 19-23.
- [4] EU-Directive 2002/95/EC: "Waste electrical and electronic equipment (WEEE)" Off. J. Eur. Union, 2003, **46**, (L37), 24-38.
- [5] D. Q. Xiao, J. G. Wu, et. al " Investigation on the composition design and properties study of perovskite lead-free piezoelectric ceramics" J. Mater. Sci., 2009, **44**, 5408-5419.
- [6] D. Gao, K W Kwok, et. al " Microstructure and electrical properties of La-modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics" J. Phys. D. Appl. Phys., 2009, **42**, 0.5411 (6pp).
- [7] H. Birol, D. Damjanovic, N. Setter "Preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics" J. Eur. Ceram. Soc., 2006, **26**, 861-866.
- [8] S. Katzir "The Beginnings of Piezoelectricity: A Study in Mundane Physics" ed. Springer, 2006.
- [9] W. Heywang, K Lubitz, W. Wersing "Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology" ed. Springer 2008.
- [10] C. Kittel "Introducción a la física del estado sólido" 3ª Ed. Editorial Reverté S.A., Barcelona 1997.
- [11] N.B. Hannay "Química del estado sólido" editorial Alhambra S.A., Madrid, 1971.
- [12] A. F. Wells, "Structural inorganic chemistry", 5th Ed. Oxford Science Publications, 1984.
- [13] A. R. West, "Basic solid state chemistry", Ed. John Wiley & Sons, 1988.
- [14] B. Jaffe, W.R. Cook, J.H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics" Academic Press, New York, 1971.
- [15] Q. Xu, X. Chen, et al. "Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ system compositions" Mater. Lett., 2005, **59**, 2437-2441.
- [16] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata "($Bi_{0.5}Na_{0.5}$) TiO_3 - $BaTiO_3$ system for Lead-Free Piezoelectric ceramics" Jap. J. Appl. Phys, 1991, **30**, 2236-2239.
- [17] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky "Dielectric properties and phase transition of $NaNbO_3$ and $(Na, K)NbO_3$ " Phys. Rev, 1954, **96**, 581-588.
- [18] J. Tellier et al. "Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites" Solid State Sci., 2009, **11**, 320-324.
- [19] B. Zang, J. Li, K. Wang, H. Zang "compositional dependence of piezoelectric properties in $Na_xK_{1-x}NbO_3$ Lead-free ceramics prepared by Spark Plasma Sintering" J. Am. Ceram. Soc., 2006, **89**, 1605-1609.
- [20] K. Kakimoto, I. Matsuda, H. Ohsato "Lead-free $KNbO_3$ piezoceramics synthesized by pressureless sintering" J. Eur. Ceram. Soc, 2005, **25**[12], 2719-2722.
- [21] D.Q. Xiao "Progresses and further considerations on the research of perovskite lead-free piezoelectric ceramics" J. Advan. Dielec., 2011, **1**, 33-40.
- [22] X. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy "Effect of excess Bi_2O_3 on the electrical properties and microstructure of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ ceramics" Appl. Phys. A, 2005, **80**, 1071-1075.

- [23] M. Aparna, T. Bhimasankaram, et al. "Effect of lanthanum doping on electrical and electromechanical properties of $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ " Bull Mater. Sci., 2001, **24**, 497-504.
- [24] R. Zuo, M. Wang et al. "Sintering and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics modified with lanthanum and iron oxides" J. Phys. Chem. Solids, 2009, **70**, 750-754.
- [25] P.K. Panda "Environmental friendly lead-free piezoelectric materials" J. Mater. Sci., 2009, **44**, 5049–5062.
- [26] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, "Piezoelectric properties of Li- and Ta modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics", Appl. Phys. Lett., 2005, **87**, 182905.
- [27] Y. Saito, H. Takao, et al. "Lead-free piezoceramics", Nature (London), 2004, **432**, 84-7.
- [28] Y. Saito, H. Takao, "High performance lead free piezoelectric ceramics in the KNN-LT solid solution system" Ferroelectrics, 2006, **338**, 17–32.
- [29] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-LiNbO_3$ ceramics", Appl. Phys. Lett., 2004, **85**, 4121– 4123.
- [30] X'Pert HighScore Plus (versio 2.2b). c PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands, 2006.
- [31] J. T.S. Irvine, D.C. Sinclair and A.R. West "Electroceramics: characterization by Impedance Spectroscopy" Adv. Mater., 1990, **3**, 132-138.
- [32] T. Rojac, J. Holc et al. "The formation of a carbonato complex during the mechanochemical treatment of a $Na_2CO_3-Nb_2O_5$ mixture" Solid St. Ion., 2006, **177**, 2987-2995.
- [33] C. Wang, et al. "Sol-gel and characterization of lead-free LNKN nanocrystalline powder." J. Cryst. Growth, 2008, **310**, 4635–4639.
- [34] F. Rubio-Marcos, et al. "Effect 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., 2010, **30**, 2763-2771.
- [35] P. K. Heda, D. Dollimore et al. "A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate." Thermochim. Acta, 1995, **255**, 255-272.
- [36] X. Vendrell and L. Mestres "Optimization of the sintering conditions of the $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x]NbO_3$ system" Phys. Proc., 2010, **8**, 57-62.
- [37] J. Rodríguez-Carvajal, "AFFMA. Calcul des distances reticulaires avec tri affinement des parameters de maille" 1995.
- [38] L. Yong-hyun , C. Jeong-ho et al. "Piezoelectric Properties and Densification Based on Control of Volatile Mass of Potassium and Sodium in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics" Jap. J. Appl. Phys., 2008, **47(6)**, 4620–4622.