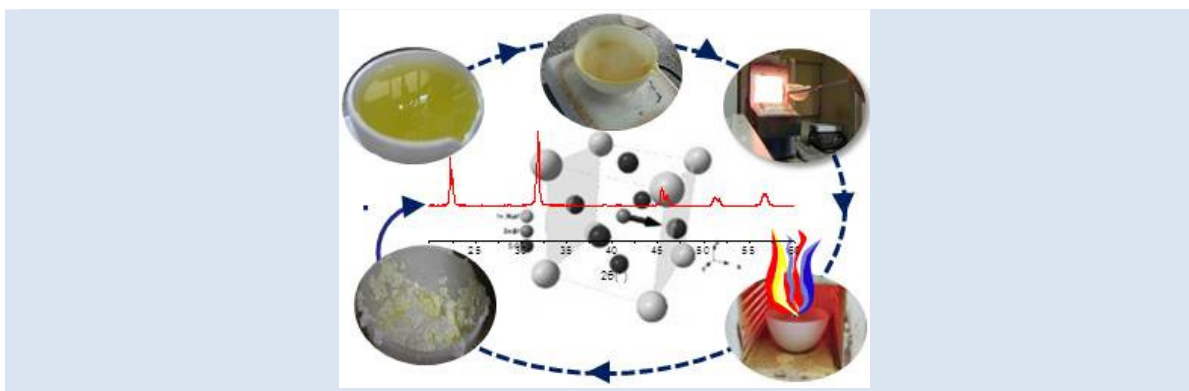


EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE POLVOS CERAMICOS DE $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ OBTENIDOS POR EL METODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN

Oscar R. Anacona¹, Ducinei Garcia², Ruth H.G.A. Kiminami³, Claudia F.V. Raigoza*

1: Universidad del Cauca, Dpto. de Física, Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC, Popayán, Colombia. 2: Universidade Federal de São Carlos, Dpto. de Física, Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr), São Carlos, SP, Brasil. 3: Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, Brasil.

* e-mail: gure@unicauca.edu.co



RESUMEN

En este trabajo se discute cómo influye la temperatura en la obtención de polvos cerámicos monofásicos y de tamaño nanométrico con composición $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), sintetizados por el método de combustión. Fueron usados como fuentes de cationes: K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ y una mezcla de úrea/glicina en relación 50/50 como combustible. La solución que contiene precursores y combustible fue colocada en un horno precalentado, donde se realizó la combustión; en este proceso fue analizado el efecto de cuatro temperaturas diferentes (500, 600, 700 y 800°C). Las fases presentes en los polvos cerámicos, su microestructura y morfología, fueron determinadas por difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Los resultados experimentales mostraron que la fase perovskita pura fue formada a temperaturas tan bajas como 500°C. El polvo obtenido posee simetría monoclinica y tamaño medio de partícula de ~ 27 nm. Se concluye que la homogeneidad de la solución precursora y una baja temperatura de procesamiento, juegan un papel clave en la formación de nanopartículas de KNN.

Palabras Claves: síntesis, combustión, KNN, difracción de rayos-X, microestructura.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ CERAMICS POWDER OBTAINED BY COMBUSTION REACTION SYNTHESIS

ABSTRACT

This paper discusses how temperature influences the obtention of single-phase $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) nanometric ceramic powders, synthesized by the combustion method. K_2CO_3 , Na_2CO_3 , and $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ were used as cation sources and a mixture of urea / glycine in relation 50/50 was used as fuel. The solution containing precursors and fuel was placed in a preheated muffle furnace, where the combustion took place. In this process, the effect of four different temperatures (500, 600, 700 and 800°C) was analyzed. The phases present in the ceramic powders, the microstructure and the morphology were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) Spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). Experimental results show that pure perovskite phase was formed at temperatures as low as 500°C. Furthermore, the obtained powder has monoclinic symmetry and average particle size of ~ 27 nm. We conclude that the homogeneity of the precursor solution and a low processing temperature play a key role in the formation of nano-particles of KNN.

Keywords: synthesis, combustion, KNN, X-ray diffraction, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

Cerámicas piezoeléctricas basadas en $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) son materiales ampliamente utilizados para la fabricación de transductores piezoeléctricos, transformadores, sensores, actuadores, alarmas y otros dispositivos electrónicos, debido a sus excelentes propiedades dieléctricas [1, 2]. Sin embargo, el uso de estos materiales, con un alto contenido de plomo ($\text{Pb} > 60\%$), ha provocado gran preocupación en Europa y Japón, principalmente por los problemas asociados con el reciclaje y la eliminación de los dispositivos que los contienen. Esta problemática ha desencadenado una gran motivación para desarrollar materiales ferroeléctricos con propiedades similares al PZT, sin contenido de plomo. Otra motivación es la de utilizar ferroeléctricos no tóxicos, como transductores biocompatibles para ser incorporados en el cuerpo humano en aplicaciones terapéuticas y de monitoreo.

La búsqueda de alternativas de materiales piezoeléctricos libres de plomo, ha enfocado la atención en titanatos de bismuto modificados, niobatos alcalinos y en sistemas que posean contorno de fase morfotrópico (CFM) [3]. Entre ellos el niobato de potasio y sodio, $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), se ha considerado un buen candidato para la fabricación de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo debido a la relativamente alta temperatura de Curie $\sim 420^\circ\text{C}$ [4]. El KNN presenta CFM para composiciones en torno a 50% de K y 50% de Na, el cual separa dos fases ortorrómbicas y, al igual que el PZT, presenta un aumento de sus propiedades en composiciones cercanas al CFM [3]. Sin embargo, el principal inconveniente en la obtención de cerámicas de KNN es la necesidad de una manipulación especial de los polvos de partida, la sensibilidad de las propiedades a la no estequiometría y el complejo proceso de densificación [5]. Son dos las razones principales que llevan a tal problema; en primer lugar, el KNN puro se descompone a temperaturas superiores a 1140°C de acuerdo con el diagrama de fase de KNbO_3 - NaNbO_3 [6]; por lo tanto, no es posible considerar temperaturas de sinterización superiores. En segundo lugar, el Na_2O y el K_2O se evaporan fácilmente a alta temperatura, lo que puede generar cambios en la estequiometría del $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ [7], induciendo fluctuaciones de la composición CFM, tal como ocurre en sistemas basados en PZT, lo que

genera una gran disminución de sus propiedades ferroeléctricas [3]. El resultado de una baja densificación, obtenida en el proceso de sinterización convencional [4], hace que el KNN no presente buenas propiedades piezoeléctricas (d_{33} de 80 pC/N y 36% de k_p); esta dificultad generalmente se resuelve con el uso de diferentes aditivos, en la forma de elementos o compuestos que mejoren la densificación [8-10].

La obtención de cerámicas densas basadas en KNN depende fuertemente de las características del polvo de partida, por esto deben utilizarse métodos de síntesis que garanticen el control estequiométrico, disminución de la temperatura de síntesis y sinterización, la reproducibilidad, etc. El método de reacción por combustión ofrece la ventaja de ser un método simple y rápido, que permite la síntesis a baja temperatura, obteniéndose polvos cerámicos cristalinos de tamaño nanométrico, con homogeneidad y pureza química [11].

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de la temperatura en las características estructurales y microestructurales de polvos cerámicos de KNN, obtenidos por el método de reacción por combustión modificado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Utilizando el método de reacción por combustión fueron obtenidos polvos cerámicos con composición $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. Como combustible fue usado una mezcla de úrea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Merck 99.5%)/glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COH}$, Merck 98%) con relación 50/50. Como fuente de cationes fueron usados: carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Aldrich 98%), carbonato de potasio (K_2CO_3 , Aldrich 99%) y oxalato amoniacal de niobio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, CBMM). Para obtener las valencias asociadas a los precursores y combustibles, fue usado el concepto de química de propelentes, usando los siguientes valores: $\text{C} = +4$, $\text{H} = +1$, $\text{Na} = +1$, $\text{K} = +1$, $\text{Nb} = +5$, $\text{O} = -2$, $\text{N} = 0$.

Se pesaron cantidades de Na_2CO_3 , K_2CO_3 y $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ según la estequiometría de la composición $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. Con estos precursores se prepararon separadamente soluciones acuosas de los precursores a partir del proceso experimental que se describe a continuación. Los carbonatos (Na_2CO_3 y K_2CO_3) fueron disueltos en 10 ml de agua, el precursor de Nb se disolvió en 50 ml de agua en presencia de

ácido nítrico (HNO₃ Merk, 65%) al 1,5 N y a una temperatura de 70°C. La adición de los precursores en la solución acuosa se realizó bajo continua agitación, ~ 500 r.p.m., hasta que no se observaron partículas de los precursores en suspensión, es decir, hasta que la solución se tornó totalmente transparente. Posteriormente, se mezclaron lentamente las soluciones de los precursores en un crisol de sílica vítrea, luego se adicionó el combustible úrea/glicina en una relación 50/50. Al alcanzar la completa homogeneización entre precursores y combustible, el crisol fue colocado sobre una plancha calefactora a una temperatura de ~250°C en constante agitación, ~ 500 r.p.m, durante un periodo de ~20 minutos, hasta que el líquido utilizado para solubilizar las sales fue consumido casi en su totalidad. Después, el crisol fue colocado en un horno precalentado durante 30 minutos, a la temperatura de síntesis, la combustión se produjo después de ~5 minutos de haber introducido el crisol, esta se caracteriza por una gran llama y abundante liberación de gases; media hora después de que se produjo la combustión se extrajo el crisol del horno. Para observar el efecto de la temperatura sobre las características del polvo cerámico obtenido, el precalentamiento se hizo a 500, 600, 700 y 800°C.

La microestructura de los polvos cerámicos obtenidos fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo Philips modelo XL30-FEG, equipado con microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5005, radiación CuK_α, con λ= 0,15418 nm y 1,5 Kw. El análisis cualitativo se hizo por medio de la base de datos *Powder Diffraction File* (PDF) de la *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) [12]. Para la identificación de fases sintetizadas se midieron e interpretaron patrones obtenidos con paso Δ(2θ)=0,02°, intervalo angular 20°<2θ<60° y tiempo por paso de 2,5 s. El tamaño medio de cristalito fue calculado con la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de la radiación CuK_α, θ el ángulo de difracción y β es la anchura de pico a altura media. El procesamiento matemático de los datos se desarrolló por aplicación del método de

mínimos cuadrados y Le Bail [13], con empleo de los programas: Fullprof [14], crysfire [15], chekcell [16] y Diamond 3.2 [17].

Los grupos funcionales presentes en las muestras se determinaron por espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR, Termo Nicolet IR200) en un rango entre 4000-400 cm⁻¹. El procesamiento matemático de las zonas de interés se desarrolló mediante la aplicación de la técnica de deconvolución, con empleo del programa fityk 0.9.2 (Marcin Wojdyr) [18], donde se usó la función gaussiana para obtener un mejor ajuste de las curvas de las bandas que componen la envolvente presentada en el espectro inicial.

Para la determinación del área superficial por adsorción de N₂, las muestras fueron tratadas a 100°C durante 24 h, luego se aplicó el método convencional de adsorción de N₂ (método BET) realizado en un equipo Micromeritics - Gemini 2370. Los resultados del área superficial fueron utilizados para calcular el tamaño de partícula utilizando[19] la ecuación:

$$S_p = \frac{6}{\rho * S_a} \quad (2)$$

donde S_p es el tamaño de partícula en m, ρ la densidad teórica (4.51g/m³) y S_a es el área superficial en m²/g.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por el método de reacción por combustión. Debido a que el compuesto K_{0,50}Na_{0,50}NbO₃ no tiene asignado una carta cristalográfica en el banco de datos del ICDD, el PDF 01-077-0038 del ICDD correspondiente al compuesto K_{0,65}Na_{0,35}NbO₃ fue usado como referencia ya que es similar a los patrones de difracción obtenidos y es usado comúnmente por muchos autores para **comparar** los patrones experimentales de KNN [20, 21], teniendo en cuenta la modificación que debe realizarse a los parámetros de celda para lograr el ajuste de las posiciones de los picos de difracción.

La indexación de los patrones de difracción obtenidos (figura 1), se hizo con el programa DICVOL que viene dentro del paquete de software CRYSFIRE. La determinación del grupo espacial correspondiente a las estructuras cristalinas identificadas se realizó con el programa chekcell.

Los resultados correspondientes a los parámetros de celda, volumen de la celda unitaria y tamaño de cristalito, se presentan en la tabla 1. Los parámetros de celda (a, b, c, β) han sido obtenidos aplicando el método de Le Bail mediante el programa Fullprof, los ajustes realizados para la obtención de estos parámetros son presentados en la figura 2.

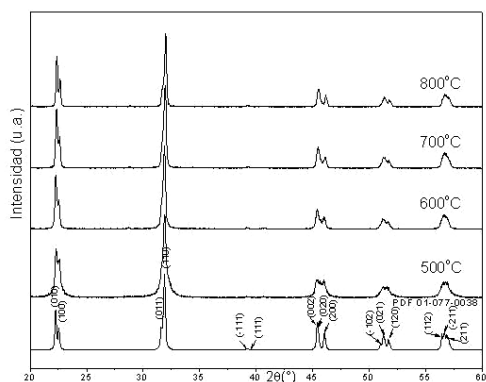


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los polvos cerámicos de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ obtenidos a diferentes temperaturas.

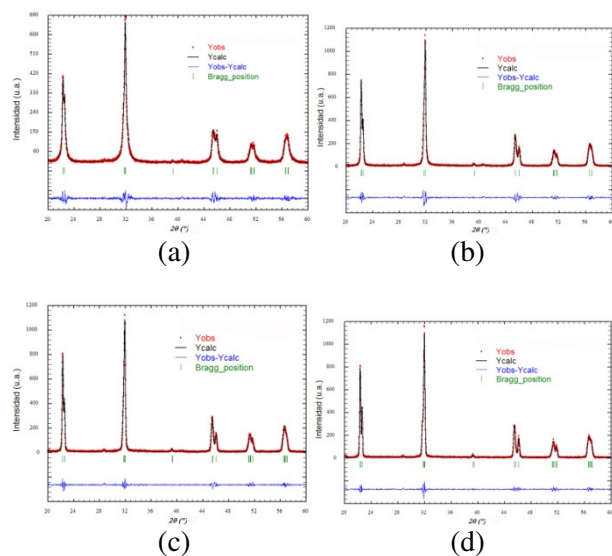


Figura 2. Refinamiento de los patrones de difracción de rayos-X de los polvos cerámicos de KNN, aplicando el método de Le Bail a las temperaturas (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

El grupo espacial que mejor se ajusta al perfil de los difractogramas es el P1m1, del sistema monoclinico. En términos cristalográficos, el desequilibrio

dieléctrico en cristales ferroeléctricos implica que éstos cristalizan en un grupo espacial no centrosimétrico (piezoelectricos) y además poseen un eje polar (piroeléctricos), el grupo espacial P1m1 se encuentra dentro de estos y pertenece al sistema monoclinico. Se ha reportado que la rotación de la polarización puede ser grande en las fases monoclinicas de algunos materiales a lo largo de ciertos "caminos monoclinicos" (por ejemplo, dentro de un plano espejo) en la vecindad de una transición de fase, y porque no, en la fase monoclinica la polarización puede ser orientada en cualquier lugar dentro de plano espejo y rotar "libremente" dentro de él. La rotación "libre" o "fácil" de la polarización, si ocurre, es una consecuencia de la inestabilidad de la energía libre, más que de la simetría del cristal [22]. La celda unitaria monoclinica tiene un eje b_m que está orientado a lo largo de la dirección pseudocúbica [010] y su vector de polarización está restringido al plano (010).

En la figura 3 se observa la variación del ángulo de difracción (2θ) en función de la temperatura de síntesis para los picos más representativos de los patrones de difracción presentados en la figura 1. La figura 3, muestra que todos los picos analizados experimentan un desplazamiento a ángulos mayores, debido a la variación de los parámetros de la celda de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas, sin generarse por ello un cambio en la simetría cristalina [23].

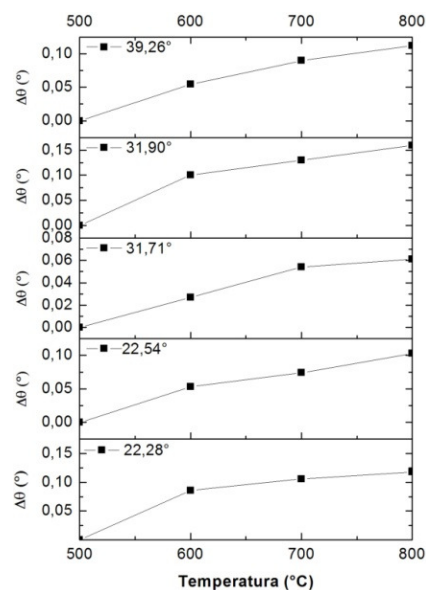


Figura 3. Variación del ángulo de difracción de las muestras cerámicas obtenidas a diferentes temperaturas.

Tabla 1. Parámetros de celda de la fase presente en polvos de KNN, sintetizados a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	500	600	700	800
<i>a</i> (Å)	3,94788 (0,00102)	3,94636 (0,00054)	3,99266 (0,00067)	3,98791 (0,00037)
<i>b</i> (Å)	3,99861 (0,00142)	3,99301 (0,00072)	3,94127 (0,00050)	3,93461 (0,00037)
<i>c</i> (Å)	3,99329 (0,00130)	3,99230 (0,00095)	3,98534 (0,00063)	3,97240 (0,00055)
β (°)	90,03864 (0,05945)	90,01920 (0,02508)	90,25172 (0,00917)	90,36256 (0,00578)
Volumen (Å ³)	63,038 (0,034)	62,910 (0,021)	62,713 (0,017)	62,329 (0,012)
R_p	11,00	11,20	9,00	9,08
R_{wp}	14,00	14,30	12,70	12,90
R_{exp}	19,33	17,43	17,45	17,51
χ^2	0,527	0,672	0,526	0,544

En la tabla 2 se presenta la posición de los iones que conforman la estructura cristalina del KNN, obtenido a 600°C, cuya estructura es presentada en la figura 4.

Tabla 2. Posiciones atómicas de los iones en la estructura cristalina del KNN, obtenido a 600°C.

Átomo	X	Y	Z
Nb	0.500	0.500	0.493
Na	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000
O	0.500	0.500	0.038
O	0.500	0.000	0.539
O	0.000	0.500	0.539

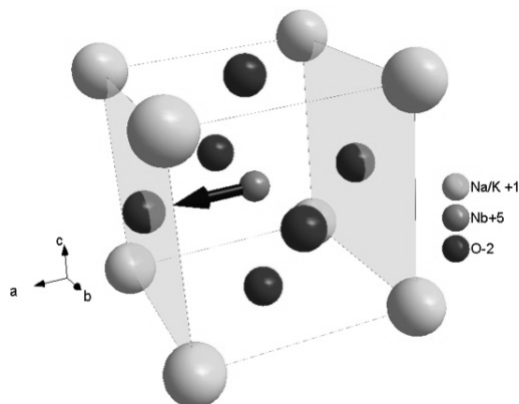


Figura 4. Estructura cristalina del KNN, obtenido a 600°C, los planos (100) aparecen sombreados.

En la presente investigación se corroboran los resultados obtenidos por Tellier *et al* [20], quienes reportan una desviación significativa del ángulo β respecto del valor característico del sistema

ortorrómbico; a diferencia de lo reportado por Hongliang Du *et al* [24]. Con base en los parámetros de la celda calculados (tabla 1), se observa que el incremento de la temperatura ocasiona una distorsión del ángulo β . Los parámetros *a* y *b* decrecen, mientras que el parámetro *c* aumenta. Este comportamiento en los parámetros de celda produce una mayor distorsión de la estructura cristalina perovskita. La evolución de la estructura se produce por la difusión de los cationes dentro de la red cristalina.

El aumento de la temperatura genera un aumento de la cristalinidad como se observa en los patrones de difracción de la figura 1. El tamaño de cristalito también aumenta debido a que se induce la formación de aglomerados y presinterizados en partículas altamente reactivas, como las que se obtienen mediante el método de reacción por combustión.

La figura 5 muestra los espectros IR de las muestras cristalinas de KNN. Estos espectros IR muestran bandas alrededor de ~ 3756 , ~ 3446 y ~ 1630 cm^{-1} que corresponden a $\nu(\text{OH})$ y al modo de flexión del grupo H-O-H del agua [25], la banda ubicada a ~ 1389 cm^{-1} da información sobre un complejo NO_3^- unidentado [26], y la banda a ~ 1430 cm^{-1} pertenece a los modos vibracionales del CO absorbido del CO_2 del aire [27].

La región de interés, 900-500 cm^{-1} , donde se observan modos vibracionales correspondientes a los enlaces presentes en la estructura cristalina, no se aprecia con detalle en la figura 5; por tanto se realizó un proceso de deconvolución a cada uno de los espectros en esta región, los cuales se presentan en la figura 6. En estas figuras se observa que la

banda presente en un rango entre 400-900 cm^{-1} (figura 6), está conformada por una banda alrededor de $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ que pertenece al modo vibracional del NaNbO_3 y/o KNbO_3 [25], las bandas alrededor de ~ 750 y $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ están asociadas a los modos vibracionales del enlace Nb-O del octaedro NbO_6 [28], y la banda alrededor de $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración del octaedro NbO_6 , indicando la existencia de una fase perovskita [29]. El cambio en el porcentaje de absorbancia de las bandas a ~ 550 y $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ se debe a la variación en la proporción estequiométrica del Na^{+1} y el K^{+1} , en virtud de que sus tasas de difusión son altamente dependientes de la temperatura, ambas se incrementan substancialmente con el aumento de esta [30], pudiendo ocasionar alteraciones en los sitios ocupados por el Na^{+1} , que posee mayor tasa de difusión, afectando así los enlaces Nb-O. Los modos vibracionales de K_2O y Na_2O están por debajo de 400 cm^{-1} , ~ 307.5 y $\sim 390.7 \text{ cm}^{-1}$ por lo que es necesaria la caracterización por espectroscopia Raman para identificar estos grupos funcionales [26].

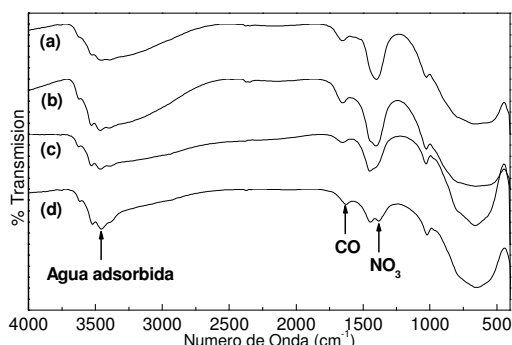


Figura 5. Espectro FTIR de polvos de KNN sintetizados, (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

En el KNN existen tres tipos de enlaces: $\sigma_{\text{Nb-O}}$ procedente de los orbitales $2s$ y $2p_{\sigma}$ del oxígeno; y $\sigma_{\text{K-O,Na-O}}$ y $\pi_{\text{Nb-O}}$ de los orbitales $2p_{\pi}$ del oxígeno. Cuando varían las concentraciones de Na^{+1} y K^{+1} , el enlace $\sigma_{\text{A-O}}$ se vuelve más fuerte debido a la diferencia de los radios de estos cationes $r_{\text{Na}^{+1}} < r_{\text{K}^{+1}}$; el enlace $\pi_{\text{Nb-O}}$ (Na) por lo tanto se vuelve más débil que el enlace $\pi_{\text{Nb-O}}$ (K). El debilitamiento del enlace $\pi_{\text{Nb-O}}$ lleva a una menor distorsión del octaedro, provocando con ello una disminución en la razón c/a [20]. Lo anterior se refleja tanto en la variación de la banda asociada al enlace Nb-O de la figura 6, como en los parámetros de celda presentados en la tabla 1. Por otro lado Fischer *et al*

[30] calcularon las energías de formación de vacancias neutras de K, Na, Nb y vacantes KNbO_3 y NaNbO_3 ; sus resultados sugieren que la formación de vacancias de O^{2-} podría causar que los cationes vecinos se alejen de las vacancias y los aniones vecinos se muevan hacia ella, lo que puede causar cambios en los parámetros de la celda unitaria. La formación de una vacancia O^{2-} con una carga efectiva de +2 (VO^{**}) también puede causar que los cationes vecinos se alejen de la vacancia. Por lo tanto, se puede esperar que la formación de vacancias O^{2-} genere un aumento de la distancia Nb-O, lo que puede originar un desplazamiento en las bandas asociadas a este enlace.

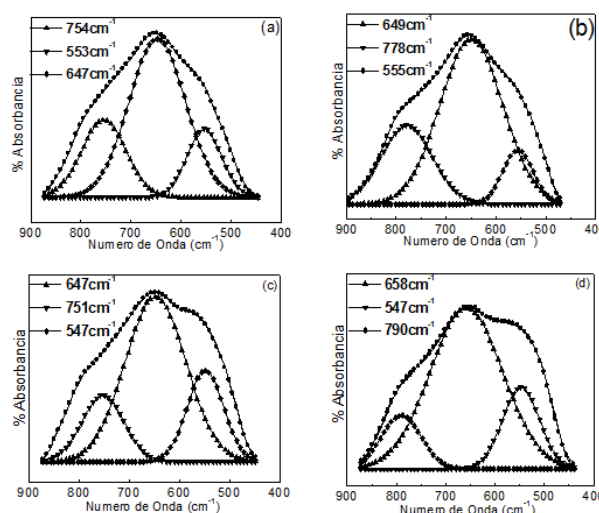


Figura 6. Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de las muestras de KNN: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

El polvo cerámico obtenido está conformado de partículas en forma de ortoedro (figura 7). Este análisis también permite ver que el tamaño de partícula es homogéneo, con tamaño medio de: (a) y (b) 100 nm, (c) 200 nm y (d) 500nm. En las figuras 7 (a) y (b) se observan partículas dispersas, mientras que las figuras 7 (c) y (d) muestran la presencia de aglomerados, mostrando el comienzo de la formación de cuellos, que representa el inicio del proceso de sinterización (figura 7d). También se observa que el tamaño de partícula crece con el aumento de la temperatura.

El análisis EDS fue usado para obtener la composición de los polvos sintetizados a diferentes temperaturas, como se muestra en la tabla 3. Se puede observar que, la relación $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ de los polvos de KNN aumenta desde 0.409 a 0.523, con el incremento de la temperatura de 500 a 800°C [31,

32]. Este cambio demuestra que la temperatura de síntesis tiene efecto sobre la estequiometría de los polvos de KNN, siendo 0.5 el valor teórico.

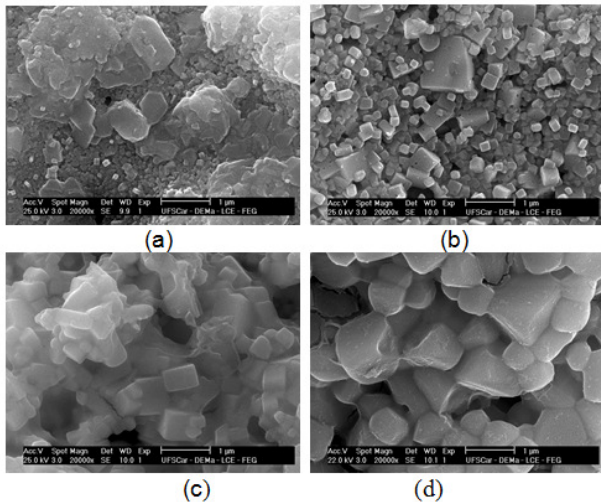


Figura 7. Micrografías MEB de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtenidas a: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C y (d) 800°C.

La relación $Na/(Na+K)$ es menor que 0.5 entre 500 y 700°C y mayor para 800°C, esto muestra que la concentración de Na^+ es menor que la del K^+ , a pesar que el contenido molar de Na^+ y K^+ utilizado en la estequiometría del proceso de síntesis, es el mismo. Esto puede ser explicado por la diferencias de los radios iónicos del Na^+ y el K^+ (0,95 y 1.33 angstroms respectivamente) y la alta tasa de difusión del Na^+ , lo que hace que el sitio A en la estructura perovskita, tienda a ser más fácilmente ocupado por el K^+ [26, 27], lo que se relaciona con la alteración en la intensidad de las bandas asociadas tanto a los modos vibracionales del $NaNbO_3$ y/o $KNbO_3$ ubicada $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ y de la banda a ~ 750 y 780 cm^{-1} relacionada con el enlace Nb-O del octaedro NbO_6 (figura 6) y con el desplazamiento de la última. Además se puede generar eliminación selectiva en el proceso de síntesis debido a la diferencia en las temperaturas de evaporación del Na^+ y el K^+ (892 y 760°C respectivamente).

Tabla 3. Relación $Na/(Na+K)$ de los polvos de KNN sintetizados a diferentes temperaturas.

$T\ (^{\circ}C)$	500	600	700	800
$Na/(Na+K)$	0,409	0,460	0,477	0,523
Estequiometria	$K_{0,59}Na_{0,41}NbO_3$	$K_{0,54}Na_{0,46}NbO_3$	$K_{0,52}Na_{0,48}NbO_3$	$K_{0,48}Na_{0,52}NbO_3$

Tabla 4. Área superficial de los polvos de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ sintetizados a diferentes temperaturas.

$T\ (^{\circ}C)$	Área superficial	Tamaño de partícula (Å)
500	1.413	941.260
600	1.973	674.360
700	0.469	2837.830
800	0.236	5634.800

Los valores del área superficial obtenidos con adsorción de nitrógeno por el método BET se muestran en la tabla 4, se observa una disminución de ésta a medida que la temperatura aumenta, lo que se debe a la formación de aglomerados, como se observa en las figuras 7(c) y (d).

4. CONCLUSIONES

Por el método de síntesis de combustión modificado fueron preparados polvos nanocristalinos de KNN. Tanto la homogeneidad de la solución como la baja temperatura utilizada, son esenciales para la

formación de nanopartículas. Polvos de KNN preparados a temperaturas tan bajas como 500°C exhiben una buena cristalinidad y un tamaño medio de $\sim 27\text{ nm}$, lo cual representa un buen punto de partida para alcanzar cerámicas densas sinterizadas a baja temperatura. Concluyendo, este método es confiable para la obtención de polvos nanométricos de alta pureza. Con el aumento de temperatura aumenta la cristalinidad del polvo, sin embargo aumenta también su tamaño de partícula y se observan partículas presinterizadas.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación y a la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por la donación del oxalato amoniacal de niobio utilizado en este estudio.

6. REFERENCIAS

- [1]. Yang Z, Zong X, Li H, Chang Y. *Mater. Lett.* 2005; 59: 3476–3480.
- [2]. Jaffe B. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., New York. 1971, Cap. 7.
- [3]. Rubio-Marcos F, Ochoa P, Fernández J F. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007; 27: 4125–4129.
- [4]. Hagh NM, Jadidian B, Safari A. *J. Electroceramics.* 2007; 18: 339–346.
- [5]. Matsubara et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005; 88: 1190–1196.
- [6]. Malic B, Bernard J, Bencan A, Kosec M. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008; 28: 1191–1196.
- [7]. Wolny WW. *Ceram. Int.* 2004; 30: 1079–1083.
- [8]. Tashiro S, Nagamatsu H, Nagata K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002; 41, 7113–7118.
- [9]. Bobnar V et al, *J. Appl. Phys.* 2005; 98, 024113.
- [10]. Matsubara M et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005; 44: 258–263.
- [11]. Aruna ST, Mukasyan AS, *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.* 2008; 12: 44–50.
- [12]. The International Centre for Diffraction Data. Disponible a través de <http://www.icdd.com/>. [citado 10-Oct-2011].
- [13]. Le Bail, Duroy AH, Fourquet JL. *Mater. Res. Bull.* 1988; 23: 447–452.
- [14]. Rodríguez-Carvajal J, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS)/Saclay (France). 2001. [citado 8-En-2011]. Disponible a través de <http://diffraction.web.psi.ch/pdf/fullprof-manual.pdf>.
- [15]. Shirley R. *The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: User's Manual*. Ed. The Lattice Press. Guildford. Surrey GU2 5NL. England. 1999: 1–37.
- [16]. Laugier J, Bochu B, CHECKCELL, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG). 2000.
- [17]. Diamond: Crystal and Molecular Structure Visualization. Disponible a través de <http://www.crystalimpact.com/diamond/>. [citado 15-En-2011]
- [18]. Fityk 0.9.2 a curve fitting and data analysis program. Disponible a través de <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>. Marcin Wojdyr, 2010. [citado 15-nov-2010]
- [19]. Rahaman MN. *Ceramic Processing and sintering*. Marcel Dekker Inc. New York (EE.UU.), 1995, p. 113–116.
- [20]. Tellier J et al. *Sol. Stat. Sc.* 2009; 11: 320–324.
- [21]. Zhou Y, et al. *Cer. Int.* 2009; 35: 3253–3258.
- [22]. Damjanovic D, *IEEE Trans. Ult., Ferr. and Freq. Cont.* 2009; 56 (8): 1574–1585
- [23]. Cullity, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company, 1978: p. 340
- [24]. Hongliang D. et al, *J. Phys D: Appl. Phys.*, 2008; 41 095416.
- [25]. Farmer VC. *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society. London, 1997, p. 412–413.
- [26]. Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A*. 5th edition, 1997, p 223.
- [27]. Wang C. ET al, *Journal of Crystal Growth*, 2008; 310: 4635–4639.
- [28]. Ardelean I, Cora S, Lucacel RC, Lupus O. *Sol. Stat. Sc.* 2005; 7: 1438–1442.
- [29]. Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B*. 5th edition, 1997.
- [30]. Fisher JG, et al. *J. All. Comp.* 2009; 479: 467–472.
- [31]. Malic B. et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008; 91: 2409–2411.
- [32]. Yueming L. et al, *J. All. Comp.*, 2010; 496: 282–286.