



**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ )**

**DIEGO ALEJANDRO MEJÍA ECHAVARRÍA**

**INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA PASCUAL BRAVO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**INGENIERÍA MECÁNICA**

**MEDELLÍN**

**2018**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ )**

**DIEGO ALEJANDRO MEJÍA ECHAVARRÍA**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar el Título de:  
INGENIERO MECÁNICO**

**DIRECTORES:**

**VIANCY CATHERINE ISAZA ZAPATA**  
**MSc. (c) Gestión Energética Industrial- Ingeniera Mecánica**

**JORGE L. IZQUIERDO NÚÑEZ**  
**PhD. Ciencias- Física, MSc. Ciencias- Física, Físico.**

**INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA PASCUAL BRAVO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**INGENIERÍA MECÁNICA**

**MEDELLÍN**

**2018**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar agradezco a la Institución Universitaria Pascual Bravo por haberme aceptado, ser parte de ella y por abrirme las puertas de su seno científico para poder estudiar mi carrera profesional de ingeniería Mecánica, así también a los diferentes docentes que me brindaron su conocimiento y apoyo día a día, en especial agradezco a mi directora VIANCY CATHERINE ISAZA ZAPATA, quien ha hecho posible la realización de este estudio, mediante el gran interés y amor que tiene a los materiales, por su disposición y apoyo en todo momento para continuar con esta investigación. Agradecimientos al Doctor Jorge Izquierdo Núñez, quien fue un gran apoyo para la investigación y que facilitó el desarrollo de la misma; agradecimientos a mi familia quien me apoyó durante todo este proceso de formación Universitaria, quien financió mis estudios y fue un gran motor de aliento para culminar mi proceso académico.

## GLOSARIO

**Materiales dieléctricos:** Son materiales con una baja conductividad eléctrica ( $\sigma \ll 1$ ); es decir, un aislante, el cual tiene la propiedad de formar dipolos eléctricos en su interior bajo la acción de un campo eléctrico. Así, todos los materiales dieléctricos son aislantes, pero no todos los materiales aislantes son dieléctricos.

**Ferroeléctricidad:** La capacidad de ciertos materiales para retener información en su estructura cristalina, sin necesidad de estar conectados a una fuente de energía, como pilas o corriente eléctrica.

**Piezoelectricidad:** Es un fenómeno que ocurre en determinados cristales que, al ser sometidos a tensiones mecánicas, en su masa adquiere una polarización eléctrica y aparece una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie.

**Celda unitaria:** Es la porción más simple de la estructura cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal. Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio.

**Parámetros de red:** Hace referencia a la distancia constante de las celdas unitarias o "dimensión de cada celda" con respecto a su estructura cristalina, por eso en una cúbica tenemos  $a = b = c$ .

**Policristal:** Es un agregado de pequeños cristales de cualquier sustancia, a los cuales, por su forma irregular, a menudo se les denomina cristalitas o granos cristalinos. Muchos materiales de origen tanto natural (minerales y metales) como sintético (metales, aleaciones, cerámica, etcétera) son policristales.

**Sinterización:** Es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para aumentar la resistencia mecánica de la pieza, ya que se ha aumentado el tamaño de grano.

**Dopaje:** Proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente puro (también referido como intrínseco) con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar.

**Grupo espacial:** Es el grupo simétrico de una configuración en el espacio, generalmente en tres dimensiones. En tres dimensiones, existen 219 tipos distintos, o bien 230 si se consideran distintas las copias quirales. Los grupos espaciales estudiados en más de 3 dimensiones se denominan Grupos de Bieberbach, y son grupos discretos compactos de isometrías de un espacio euclídeo orientado. En cristalografía, los grupos espaciales

también se suelen denominar grupos de Fedorov o cristalográficos, y representan la descripción de la simetría del cristal.

**Temperatura de Curie:** Se le llama temperatura de Curie a la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético. Esta temperatura característica lleva el nombre del físico francés Pierre Curie, que la descubrió en 1895.

**Paramagnetismo:** El paramagnetismo es la tendencia de los momentos magnéticos libres (espín u orbitales) a alinearse paralelamente a un campo magnético. Si estos momentos magnéticos están fuertemente acoplados entre sí, el fenómeno será ferromagnetismo.

**Difracción de rayos X (DRX):** Difracción de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales sólidos en estado cristalino. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado.

## RESUMEN

En este trabajo se discute las propiedades estructurales, morfológicas, ferroeléctricas, del compuesto  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ , en la actualidad no se ha encontrado suficientes trabajos experimentales sobre las propiedades ferroeléctricas de estos compuestos, las muestras fueron preparadas mediante una reacción estándar en estado sólido, las mediciones de DRX muestran que el compuesto  $\text{KNbO}_3$  a una temperatura de 1060 C presenta una estructura cristalina tetragonal con parámetros de red de  $a=4.0390 \text{ \AA}$  y  $c=3.9749 \text{ \AA}$ , sin presencia de fases secundarias, con un tamaño de partícula de 4-5  $\mu\text{m}$ , presentando una respuesta relevante de ferroelectricidad con un valor de polarización  $0.9 \mu\text{m}/\text{cm}^2$  en campo eléctrico aplicado de 1.06 (kV/cm), el compuesto dopado ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) arrojó un espectro DRX correspondiente a una fase de sodio.

## ABSTRACT

In this work we discuss the structural, morphological and ferroelectrical properties of the compound  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ , at present there has found enough experimental work reported on the ferroelectric properties of these compounds, the samples were prepared using a standard reaction in solid state, the XRD measurements show that the  $\text{KNbO}_3$  compound at a temperature of  $1060^\circ\text{C}$  has a tetragonal crystal structure with layer parameters of  $a = 4.0390\text{ \AA}$  and  $c = 3.9749\text{ \AA}$ , without the presence of secondary phases, with a size of particle of  $4\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ , presenting a relevant response of ferroelectricity with a polarization value  $0.9\text{ }\mu\text{m}/\text{cm}^2$  in an applied electric field of  $1.06\text{ (kV/cm)}$ , the doped compound ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) produced a DRX spectrum corresponding to a sodium phase.

<b>Contenido</b>	<b>PAG</b>
RESUMEN .....	6
ABSTRACT .....	7
FIGURAS .....	10
Introducción .....	12
Problema .....	13
OBJETIVOS .....	14
GENERAL.....	14
ESPECÍFICOS .....	14
Marco Teórico y Estado del arte .....	15
PROPIEDADES DEL COMPUESTO $\text{KNbO}_3$ .....	16
Compuesto $\text{NaNbO}_3$ .....	19
Estructuras de $\text{KNbO}_3$ dopados .....	21
Microscopia Electrónica de Barrio para el compuesto $\text{KNbO}_3$ .....	22
Polarización eléctrica del compuesto $\text{KNbO}_3$ .....	24
PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS MATERIALES .....	25
MATERIALES DIELECTRICOS. ....	25
MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS. ....	26
MATERIALES PIROELECTRICOS. ....	27
¿Que es la estructura de la perovskita ? .....	29
ESTRUCTURA PEROVSKITA .....	31
Formación de Niobatos .....	32
Niobatos de sodio y potasio ( K, Na ) $\text{NbO}_3$ .....	33
Grupos Espaciales.....	34
Tipos de grupos espaciales.....	34
Grupos especiales simorfos.....	34
Grupos espaciales no simorfos.....	35
Propiedades de transporte eléctrico.....	36
Difracción de rayos X.....	36
Ley de Bragg .....	37
Métodos de difracción de rayos X.....	38
METODOLOGÍA.....	40



Proceso para síntesis.....	40
INFORMACIÓN GENERAL DE LAS MUESTRAS. ....	40
Cálculo de masa para la síntesis.....	40
Recalculo por porcentaje de pureza .....	41
Recalculo por contenido de pureza: .....	42
RESULTADOS .....	46
Caracterización estructural .....	46
Caracterización Morfológica .....	48
Caracterización Ferroeléctrica .....	49
Conclusiones.....	51
Bibliografía .....	52
ANEXO .....	55
Procedimiento de refinamiento Rietveld.....	55

## FIGURAS

<b>Figura 1</b> DRX del compuesto $\text{KNbO}_3$ sometido a diferentes temperaturas. [22].....	17
<b>Figura 2</b> Parámetros de celda unitaria ( a ) y ( b ) volumen de celda unitaria de $\text{KNbO}_3$ después del calentamiento y enfriamiento. [22] .....	18
<b>Figura 3.</b> Drx del compuesto (A) $\text{KNbO}_3$ (B) Nano redes obtenido mediante el método hidrotermal. ....	19
<b>Figura 4..</b> Parámetros de La evolución de los patrones de difracción de neutrones para la temperatura de $\text{NaNbO}_3$ varía de 930 a 15 K. Cada patrón es representativo de una fase de $\text{NaNbO}_3$ . [25] .....	20
<b>Figura 5 .</b> Evolución de los patrones de difracción [25].....	20
<b>Figura 6</b> DRX del compuesto $\text{KNb}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( x = 0 y 0.05). .....	21
<b>Figura 7.</b> patrones de difracción de rayos x del compuesto $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ .....	22
<b>Figura 8.</b> Diagrama DRX del compuesto $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ muestras sometidas a temperaturas de (A) 500 °C (B) 600 °C (C) 700 °C (D) 800 °C .....	22
<b>Figura 9.</b> Morfologías representativas de las muestras de $\text{KNbO}_3$ preparadas. (A) imagen SEM y (B) distribución del tamaño de partícula de t- $\text{KNbO}_3$ MCs. ....	23
<b>Figura 10.</b> Muestras de microscopía electrónica de barrido a temperaturas de (A) 500 °C (B) 600 °C (C) 700 °C (D) 800 °C .....	23
<b>Figura 11.</b> Variación de Polarización de muestras $\text{KNb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ .....	24
<b>Figura 12</b> Medida de magnetoelectricidad , Polarización frente a campo eléctrico medida en $H = 0$ y $H = 1$ T para una muestra de $\text{KNb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ a temperatura ambiente. ....	25
<b>Figura 13.</b> Material dieléctrico polarizado.....	26
<b>Figura 14</b> Ilustración de un material piezoeléctrico sometido a una carga .....	27
<b>Figura 15.</b> Ilustración del comportamiento piroeléctrico.....	27
<b>Figura 16.</b> Ciclo de Histéresis Ferroeléctrica.....	28
<b>Figura 17.</b> Polarización de los dominios de un material ferroeléctrico tras la aplicación de un campo eléctrico.....	29
<b>Figura 18.</b> Representación de la estructura Perovskita $\text{CaTiO}_3$ [28]. .....	30
<b>Figura 19 .</b> Celda unidad de la perovskita $\text{ABX}_3$ [29].....	31
<b>Figura 20.</b> Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros. ....	32
<b>Figura 21.</b> Diagrama de fases del sistema $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$ (KNN) .....	33
<b>Figura 22.</b> Redes de bravais centradas en la base (A,B o C) .....	35
<b>Figura 23.</b> difractómetro de doble círculo multipropósito .....	37
<b>Figura 24.</b> Diagrama del método de Laüe.....	38
<b>Figura 25</b> Diagrama métodos del cristal giratorio .....	38
<b>Figura 26..</b> Diagrama método de Weissenberg .....	39
<b>Figura 27..</b> Diagrama método de precesión.....	39
<b>Figura 28.</b> Fotografía de los materiales necesarios para realizar el pesaje de las muestras. ....	43
<b>Figura 29.</b> Fotografía del pesaje de los compuestos de la síntesis. ....	43
<b>Figura 30.</b> Grafica del tratamiento térmico del compuesto. ....	44
<b>Figura 31.</b> Pellet sinterizado. ....	45
<b>Figura 32.</b> Polarimetro Radiant Technologies MODELO 609B- 3.....	45

<b>Figura 33.</b> Espectro de difracción de rayos X para la muestra en pastilla de $\text{KNbO}_3$ .....	46
<b>Figura 34.</b> Refinamiento Rietveld para la muestra de $\text{KNbO}_3$ con espectro teórico $\text{KNbO}_3$ .....	47
<b>Figura 35.</b> Espectro de difracción de rayos X para la muestra en pastilla de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ .....	48
<b>Figura 36.</b> Micrografía SEM de la muestra $\text{KNbO}_3$ .....	49
<b>Figura 37.</b> Mediciones de las propiedades Ferroeléctricas del compuesto $\text{KNbO}_3$ a temperatura ambiente .....	50

## Introducción

En las últimas décadas siglo XX e inicios del siglo XXI el estudio de los materiales cerámicos ha tenido grandes avances a través de la historia, esto gracias a los desarrollos tecnológicos e industriales que en la actualidad han llevado al hombre a desarrollar y buscar metodologías más sofisticadas y más amigables al con el medio ambiente. De acuerdo con los factores anteriores, se crea la necesidad de buscar nuevas técnicas de obtención (síntesis) o aplicación de pruebas ya existentes, para lograr compuestos que se adapten cada vez más a nuestras necesidades actuales.

La búsqueda de nuevos materiales a través de un proceso de (síntesis) de reacción de estado sólido, constituye un estudio que plantea la creación de nuevas soluciones novedosas a partir de un proceso de fabricación, en donde, partiendo de reactivos químicos como materia prima obtenidos bajo un estricto y controlado procedimiento de extracción, purificación y otros factores, aplicando técnicas de procesado de materiales se determina una estructura. Dicha estructura es la responsable de las propiedades de cada uno de los materiales a desarrollar, propiedades que determinan su comportamiento y potenciales aplicaciones, es por este motivo que el estudio de los materiales cerámicos con estructura perovskita se ha intensificado, gracias a sus propiedades ya que es una estructura muy flexible [1] y puede variar la posición de los átomos dentro de la red cristalina, generando innumerables propiedades tales como eléctricas, magnéticas, mecánicas, catalíticas y térmicas.

Poder alcanzar la combinación de propiedades específicas en un compuesto permite alcanzar diversos grados de multifuncionalidad, lo cual es un reto dentro del campo de la físico- Química del estado sólido, las propiedades físicas de los materiales tipo perovskita se relacionan con variables como la composición química, la pureza de sus fases, defectos superficiales, estructura cristalina, morfología, condiciones de sinterización, el control de los parámetros es fundamental para la producción de este tipo de compuestos.

Existen perovskitas que hacen parte del denominado grupo de materiales ferroeléctricos, los cuales poseen propiedades como los son la polarización eléctrica dependiente de un campo eléctrico aplicado que a futuro podría ser aplicable a la producción de memorias y almacenadores de energía. Este estudio experimental tiene como propósito caracterizar estructuralmente y ferroeléctricamente el sistema tipo perovskita  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  ( $0 \leq X \leq 0.5$ ), obtenido mediante el método de reacción en estado sólido.

## Problema

Durante los últimos años se ha incrementado la búsqueda de materiales libres de compuestos químicos debido a que estos son perjudiciales para el medio ambiente y la salud en general, por lo tanto, se ha venido estudiando una serie de materiales libres de elementos contaminantes para sustituir o mejorar las propiedades que algunos materiales presentan, el estudio de materiales cerámicos en la última década ha aumentado de forma exponencial buscando soluciones ambientales rápidas y efectivas. En la actualidad el estudio de compuestos basados en la estructura perovskita ha tenido un gran impacto gracias a sus innumerables propiedades como lo son las eléctricas (dieléctricas, piezoeléctricas, ferroeléctricas), magnéticas, ópticas, entre otras. Un sistema promisorio de tener propiedades deseadas para diferentes aplicaciones es el  $\text{KNbO}_3$ , este se encuentra dentro del grupo de las perovskitas, donde además presenta una serie de transiciones estructurales durante el enfriamiento de su fase cubica, pasar de cubico a tetragonal a  $435^\circ\text{C}$ , de tetragonal a ortorrómbico a  $225^\circ\text{C}$ , y de ortorrómbica a romboédrica, a  $10^\circ\text{C}$ , donde se destaca que un compuesto libre de Plomo, que se puede utilizar en una serie de dispositivos eléctricos. En la actualidad se encuentran en la literatura diferentes estudios acerca del compuesto  $\text{KNbO}_3$  debido a sus propiedades interesantes, entre ellas electro-ópticas, por lo tanto, la solución planteada radica en el estudio de este compuesto de manera experimental desde su obtención en forma policristalina, hasta sus propiedades eléctricas dependientes de su microestructura. El proceso de síntesis para la obtención de las muestras se realizará mediante el método de reacción en estado sólido. ¿Es posible encontrar una combinación adecuada de las proporciones de  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NbO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$  para formar los compuestos  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  que permita el mejor desempeño para aplicaciones como material piezoeléctrico, piroeléctrico, electro-óptica y/o ferroelástica?

## OBJETIVOS

### GENERAL

Estudiar las propiedades estructurales y eléctricas del compuesto  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  en forma policristalina.

### ESPECÍFICOS

- Sintetizar el compuesto los compuestos  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  por medio de reacción en estado sólido.
- Caracterizar las propiedades estructurales de los sistemas  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ .
- Caracterizar las propiedades eléctricas del material sintetizado  $\text{KNbO}_3$ .
- Comparar las propiedades estructurales del compuesto  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$

## Marco Teórico y Estado del arte

Los materiales llamados "grupo de perovskita" con una fórmula general de  $ABO_3$ , en la que A y B son cationes de diferentes tamaños representan uno de las fases activas más prometedoras para aplicaciones técnicas y amigables con el medio ambiente. Las propiedades catalíticas de los óxidos de tipo perovskita dependen esencialmente de la naturaleza de los iones A y B. El reemplazo de algunos de estos iones A o B con otros iones heterovalentes pueden inducir modificaciones estructurales que puede generar vacantes de oxígeno y / o cambiar la valencia de los cationes originales, al realizar estos cambios se pueden generar propiedades eléctricas, magnéticas, dieléctricas, entre otras [2]. Además, los óxidos de perovskita con una estructura  $ABO_3$  también fueron reportados como prometedores materiales de propiedades, tales como excelente sensibilidad a los gases, mezclado iónico-electrónico, conductividad, gran flexibilidad de dopaje, capacidad de acomodar grandes cantidades de dopantes y defectos, y una alta fusión y descomposición Temperatura [3] [4] [5]. El Niobato de potasio  $KNbO_3$  se ha investigado intensamente debido a sus importantes coeficientes eléctricos y electro-ópticos (coeficientes ópticos no lineales y factores de acoplamiento electromecánicos y dispositivos ópticos no lineales) [2] [6] [7] [8], El material  $KNbO_3$  y el dopaje con sodio  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ , son materiales constituidos inicialmente por una perovskita, libre del compuesto de plomo. Estos materiales cerámicos que no contienen plomo, dan la entrada a la producción en masa, con proyección a la fabricación de memorias de acceso aleatorio no volátiles, actuadores, sensores y componentes piezoeléctricos [9] [10], debido a la gran demanda actual de productos libres de agentes contaminantes, como lo indica la unión europea en la directiva 2002/96/ce del parlamento europeo y del consejo que tiene como objeto principal, prevenir la generación de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) y, además, la reutilización, el reciclado y otras formas de valorización de dichos residuos, a fin de reducir su eliminación. Así mismo, se pretende mejorar el comportamiento medioambiental de todos los agentes que intervienen en el ciclo de vida de los aparatos eléctricos y electrónicos, por ejemplo, los productores, distribuidores y consumidores, y, en particular, de aquellos agentes directamente implicados en el tratamiento de los residuos derivados de estos dispositivos [11], En la actualidad, la mayor parte de los estudios efectuados sobre  $KNbO_3$  han tenido lugar en los materiales dopados, ya que los procesos de dopaje pueden suponer una mejora notable en las propiedades funcionales aplicables en dispositivos.

Recientemente la observación del comportamiento ferroeléctrico en perovskita  $KNbO_3$  ha recibido mucha atención por el desarrollo de dispositivos multifuncionales como elementos de almacenamiento de datos, energía, piezo-eléctricos, entre otros [12]. La obtención de estos sistemas en especial el compuesto  $KNbO_3$  sin dopar y en algunos casos con dopaje en

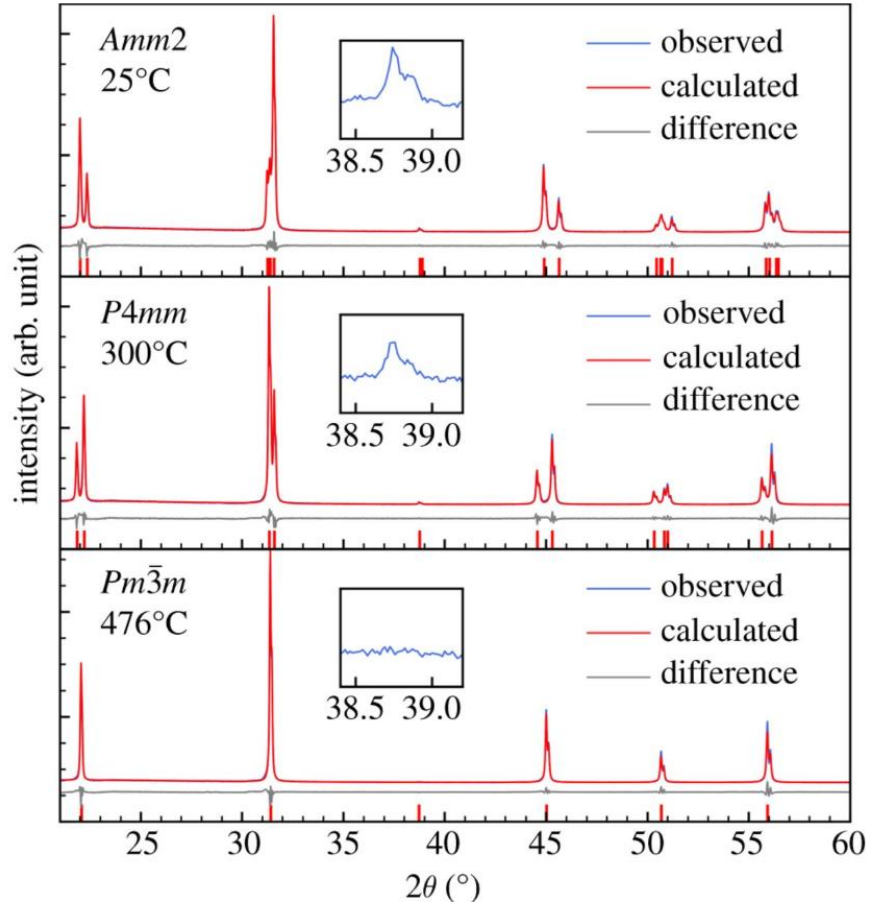
el catión A ha sido estudiado por diversas técnicas de síntesis como lo son hidrotermal [13], sal fundida [14], sol-gel [15], precursor de polímero [12], químico húmedo [16], glicotérmico y métodos de reacción en estado sólido [17]. Recientemente, varios enfoques son seguidos por investigadores para el desarrollo de nuevos materiales ferroeléctricos y magnetoeléctricos bajo condiciones especiales, utilizando varios mecanismos como efecto de par solitario, frustración geométrica, orden de carga y ordenamiento magnético [18]. Informes sobre las propiedades magnetoeléctricas del compuesto dopado  $\text{KNbO}_3$ , son importantes e interesantes [19]. Por otra parte, la estructura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) proporciona la flexibilidad para variar la composición de los sitios A y B por incorporación de cationes en los sitios regulares de la red de A y B o ambos. Por lo tanto, mediante el proceso de dopaje (sustitución catiónica) se pueden incorporar elementos a la perovskita. Algunos compuestos ferroeléctricos podrían llegar a presentar magnetoeléctricidad y un comportamiento multiferroico [20] Por lo tanto, es esencial investigar las propiedades multifuncionales de  $\text{KNbO}_3$  [21]

## **PROPIEDADES DEL COMPUESTO $\text{KNbO}_3$**

### **Propiedades estructurales del compuesto $\text{KNbO}_3$**

En la actualidad en la literatura existen estudios relacionados con el compuesto  $\text{KNbO}_3$  identificando sus propiedades mediante diferentes tipos de ensayos tales como procesos de hidrotermal, Sal fundida, sol gel, precursor de polímero, químico húmedo, métodos de reacción en estado sólido, analizando gran parte de estos estudios se ha implementado tomando como base el compuesto  $\text{KNbO}_3$ , dichos trabajos experimentales, han arrojado diferentes resultados dependiendo el compuesto con el cual fue asociado o dopado, también se pudo observar que el compuesto  $\text{KNbO}_3$  presenta diferentes transiciones estructurales de acuerdo a la temperatura, los patrones representativos de difracción de rayos X de  $\text{KNbO}_3$  varían en efecto con la temperatura de obtención o síntesis, además de su proceso.

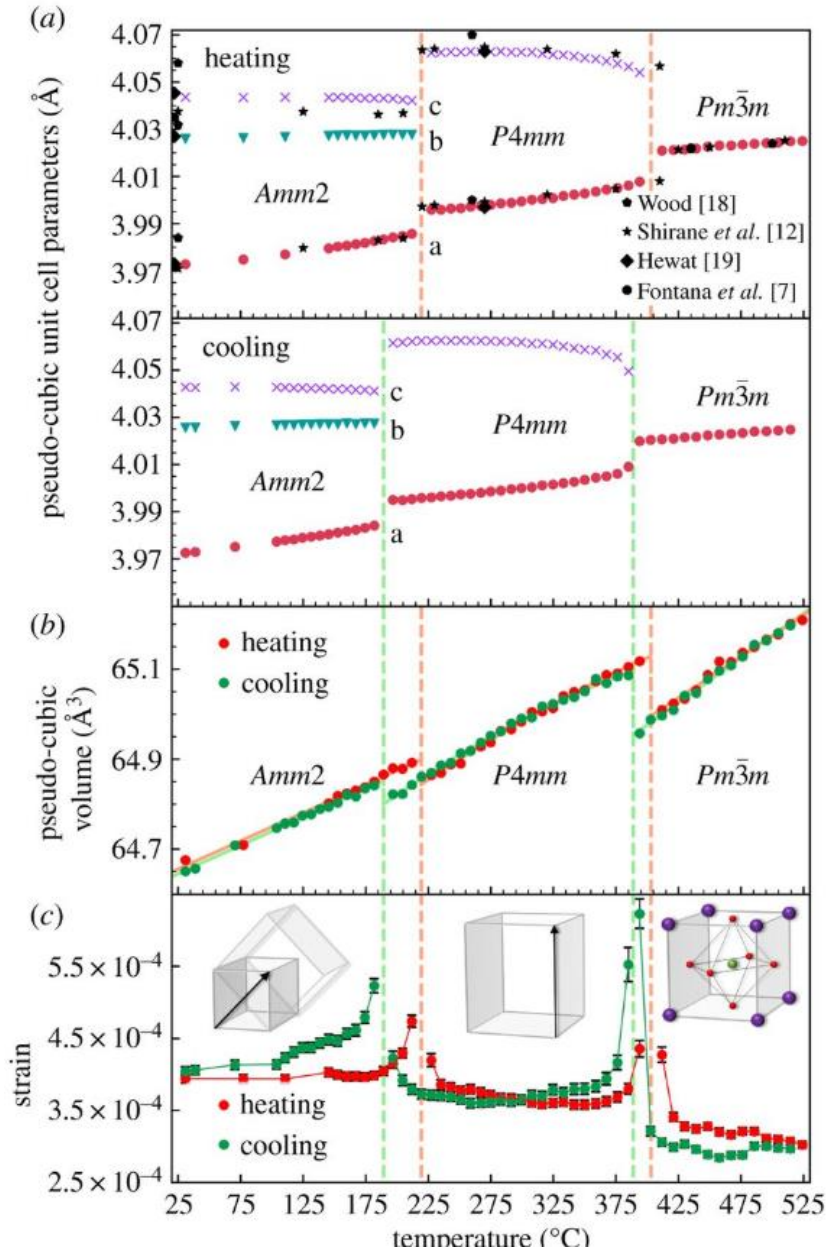




**Figura 1** DRX del compuesto  $\text{KNbO}_3$  sometido a diferentes temperaturas. [22]

En la figura 1, se muestran diferentes patrones de difracción a diferentes temperaturas, donde se hacen comparativos con respecto a los espectros teóricos o calculados y el espectro experimental, además los autores realizaron ecuaciones de desviación o divergencia entre los dos espectros. Además, según la variación se representan cada uno de los tres polimorfos de  $\text{KNbO}_3$ .

Las transiciones de fase se determinaron a  $219 \pm 7^\circ \text{C}$  y  $403 \pm 7^\circ \text{C}$  al calentar y  $189 \pm 7^\circ \text{C}$  y  $389 \pm 7^\circ \text{C}$  al enfriar, respectivamente. El volumen de la celda unitaria, como se muestra en la **figura 2.**, es discontinua en ambas transiciones de fase, apuntando a que las transiciones son de primer orden. Los volúmenes de las celdas unitarias coinciden con el calentamiento y enfriamiento, excepto alrededor de las temperaturas de transición de fase donde se observa una histéresis. La histéresis observada da soporte adicional para la naturaleza de primer orden de las transiciones.

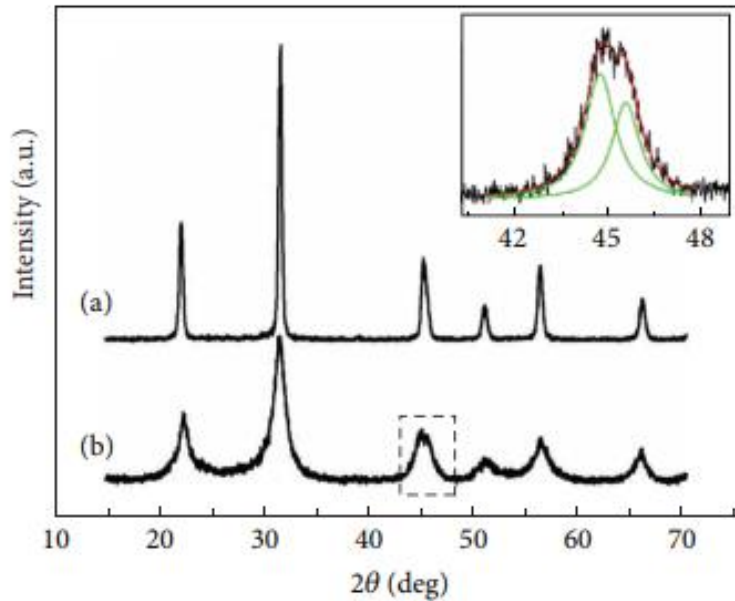


**Figura 2** Parámetros de celda unitaria ( a ) y ( b ) volumen de celda unitaria de  $\text{KNbO}_3$  después del calentamiento y enfriamiento. [22]

El estudio de difracción de rayos X a alta temperatura de  $\text{KNbO}_3$  confirmó las dos transiciones de fase ortorrómbica (*Amm2*) a tetragonal (*P4mm*) y de tetragonal a cúbica simetría a  $219 \pm 7$  y  $403 \pm 7$  ° C al calentar y  $189 \pm 7$  y  $389 \pm 7$  ° C al enfriar, respectivamente. [22]

Diversos autores que han estudiado el compuesto  $\text{KNbO}_3$  han encontrado que la estructura de este compuesto tiene unas variaciones estructurales el Niobato de potasio  $\text{KNbO}_3$  exhibe una secuencia de tres transiciones de fase posiblemente ferroeléctrica. El cristal  $\text{KNbO}_3$  se transforma sucesivamente de la estructura cúbica a tetragonal, de estructura tetragonal a

ortorrómbica y finalmente de la estructura Ortorrómbica a la estructura romboédrica con disminución de la temperatura. Las transiciones de fase están relacionadas con un gran aumento en la constante dieléctrica estática. [23]

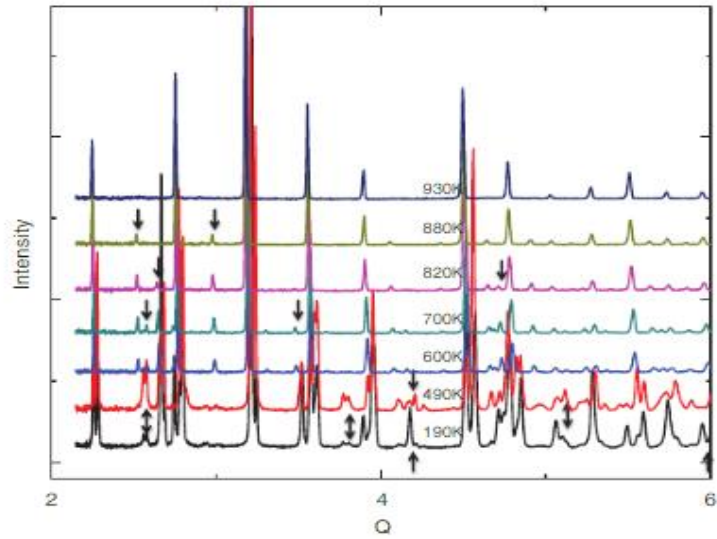


**Figura 3.** Drx del compuesto (A)KNbO<sub>3</sub> (B) Nano redes obtenido mediante el método hidrotermal.

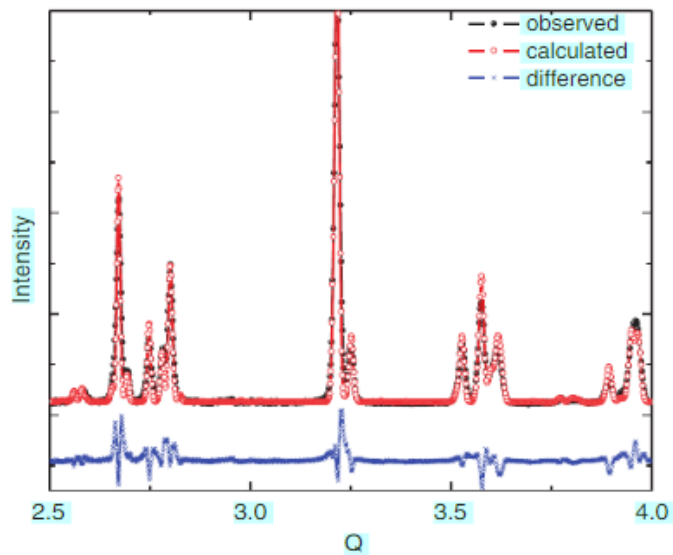
Se visualiza que el compuesto KNbO<sub>3</sub> tiene una difracción más aguda, el pico indico que las partículas de KNbO<sub>3</sub> tienen mejor cristalización que los Nano redes, se visualiza claramente que las muestras son compuestos de estructura perovskita y no hay traza de cualquier fase de impureza en las muestras. Se observa que las nano partículas de KNbO<sub>3</sub> tienen la estructura ortorrómbica y Nano redes KNbO<sub>3</sub> pertenecen a la estructura tetragonal [24]

### Compuesto NaNbO<sub>3</sub>

El compuesto Niobato de Sodio (NaNbO<sub>3</sub>) es reconocido por sus variaciones estructurales, presenta altos rendimientos con similitudes al PZT, existen tres patrones principales en las estructuras locales. Dichas propiedades estructurales generan una respuesta ferroeléctrica a altas temperaturas (por encima de 490 K). En el rango de temperatura intermedia (hasta 300 K), el elemento niobio (Nb) comienza a descentrarse, pero el ion de sodio (Na) permanece centrado en un estado estable. Solo por debajo de 300 K, tanto Nb como Na se distorsionan. Estudios reciente confirman transiciones ferroeléctricas a bajas temperaturas en NaNbO<sub>3</sub> experimenta transiciones ferroeléctricas. [25]



**Figura 4..** Parámetros de La evolución de los patrones de difracción de neutrones para la temperatura de  $\text{NaNbO}_3$  varía de 930 a 15 K. Cada patrón es representativo de una fase de  $\text{NaNbO}_3$ . [25]



**Figura 5 .** Evolución de los patrones de difracción [25]

En las gráficas anteriores se puede visualizar que cuando del compuesto  $\text{NaNbO}_3$ , se trabaja a bajas temperaturas, tiene a generar su forma original adicional a esto se visualiza que al variar la Q (grados) y la Intensidad, algunos picos son exclusivos.

NaNbO <sub>3</sub>							
TEMPERATURA	930 K	880k	820-770k	700k	600k	490-300 k	190-15k
GRUPO ESPACIAL	Pm3m	P4/mbm	Cmcm	Cmm+Pbm	Pbnm	Pbcm	Pbcm+R3c
simetría	Cubica	Tetragonal	Ortorrómbico	Romboédrico	Ortorrómbico	ortorrómbico	Trigonal

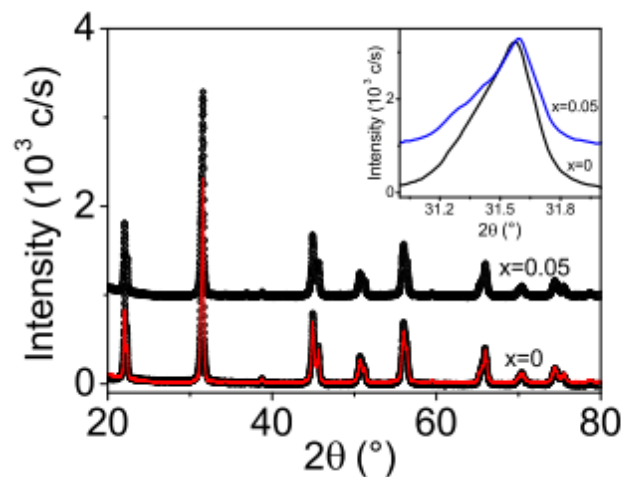
**TABLA.1.** Evolución de fase del compuesto NaNbO<sub>3</sub>

Se puede identificar que el compuesto NaNbO<sub>3</sub> presenta variaciones estructurales de acuerdo a los gradientes de temperatura al cual es sometido.

### Estructuras de KNbO<sub>3</sub> dopados

Los compuestos dopados tienden a mejorar sus propiedades estructurales, el compuesto KNb<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (KN: Co) se fabricó mediante la técnica de reacción de estado sólido. El análisis de difracción de rayos X de la muestra policristalina tipo perovskita de la fase KNbO<sub>3</sub> con una pequeña variación debida al porcentaje de dopaje de Co.

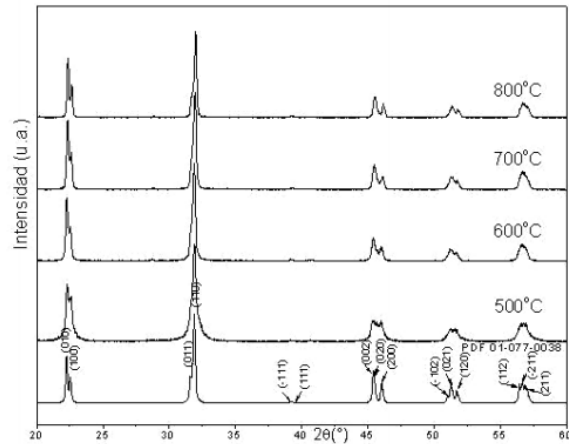
No se observan fases secundarias o segregadas. Los valores de los parámetros de red extraídos son muy similares a los reportados en la literatura para KNbO<sub>3</sub> con simetría ortorrómbica (a = 5.696 Å, b = 3.975 Å, y c = 5.721 Å) con el grupo espacial Bmm2.



**Figura 6** DRX del compuesto KNb<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0 y 0.05).

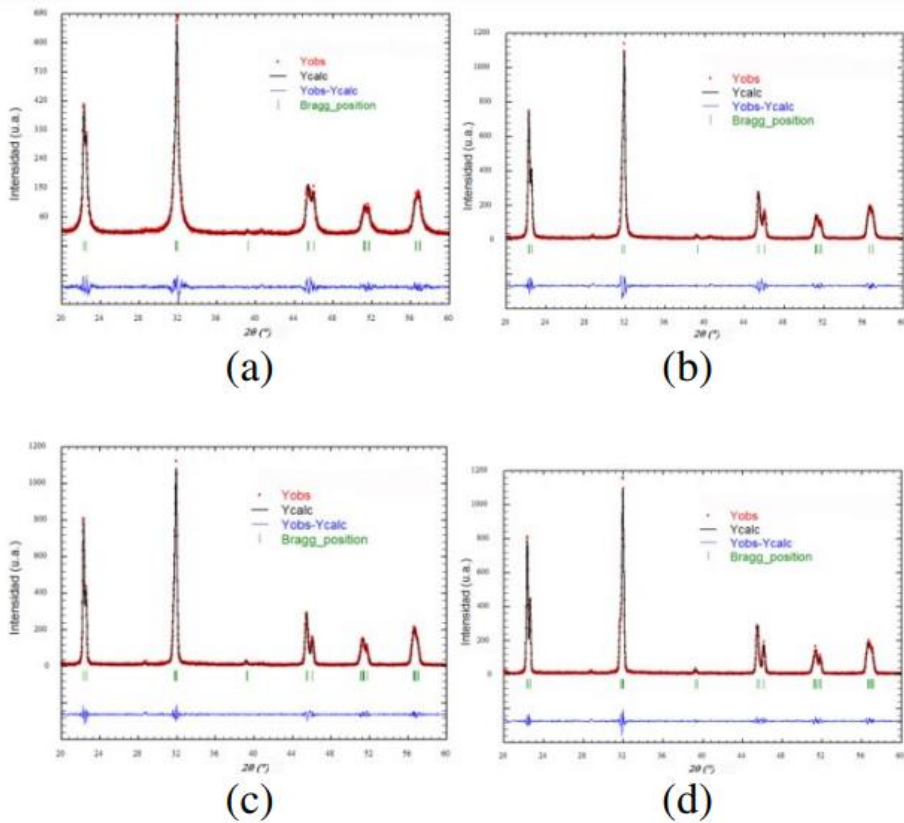
### Propiedades estructurales del compuesto Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>

En la literatura se pudo observar que el compuesto Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> ha sido estudiado por el método de reacción de combustión.



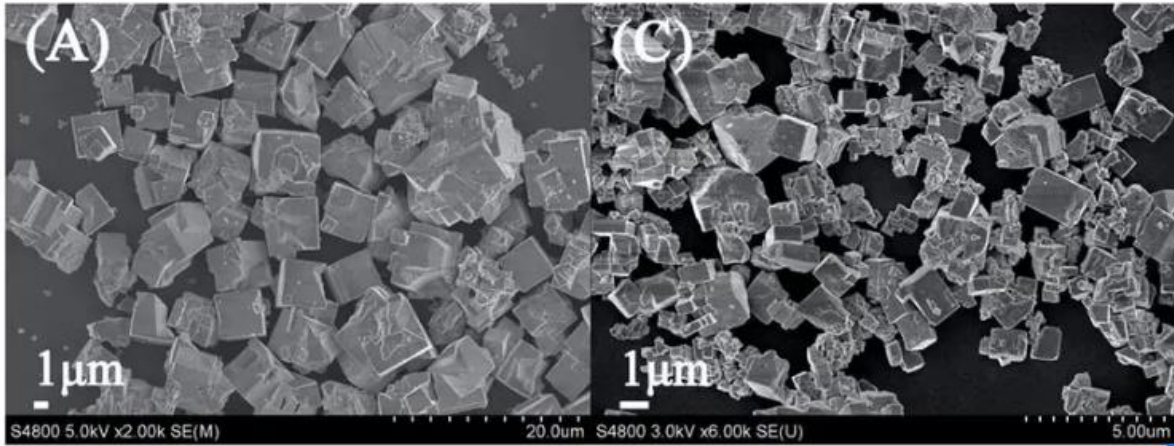
**Figura 7.** patrones de difracción de rayos x del compuesto  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$

Los resultados de difracción fueron comparados con el compuesto  $\text{K}_{0.65}\text{Na}_{0.3}\text{NbO}_3$ . Debido a que el compuesto  $\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{NbO}_3$  no tiene asignado una carta cristalográfica.



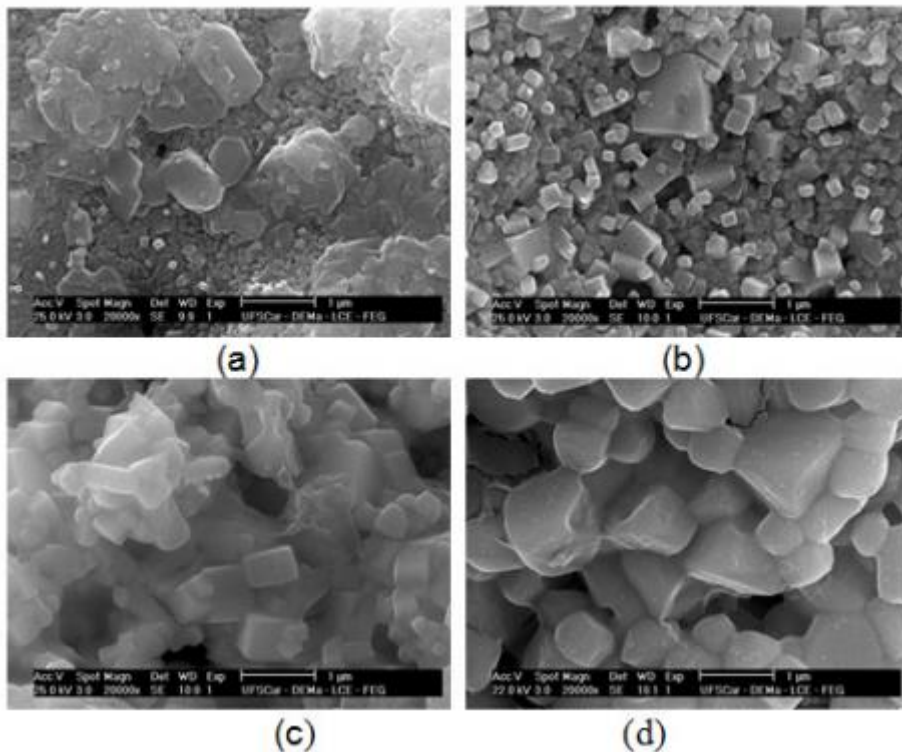
**Figura 8.** Diagrama DRX del compuesto  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  muestras sometidas a temperaturas de (A) 500 °C (B) 600 °C (C) 700 °C (D) 800 °C

### Microscopía Electrónica de Barrio para el compuesto $\text{KNbO}_3$



**Figura 9.** Morfologías representativas de las muestras de  $\text{KNbO}_3$  preparadas. (A) imagen SEM y (B) distribución del tamaño de partícula de t- $\text{KNbO}_3$  MCs.

El análisis de DRX mostró que las muestras eran de una sola fase sin impurezas o fases segregadas. La sustitución de Nb por Co se manifestó en el cambio de picos a altos ángulos. La polarización remanente aumentó con el aumento de la temperatura. A temperatura ambiente. [26]



**Figura 10.** Muestras de microscopía electrónica de barrido a temperaturas de (A) 500 °C (B) 600 °C (C) 700 °C (D) 800 °C

La relación  $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$  es menor que 0.5 entre 500 y 700 °C y mayor para 800 °C, esto muestra que la concentración de  $\text{Na}^+$  es menor que la del  $\text{K}^+$ , a pesar que el contenido molar de

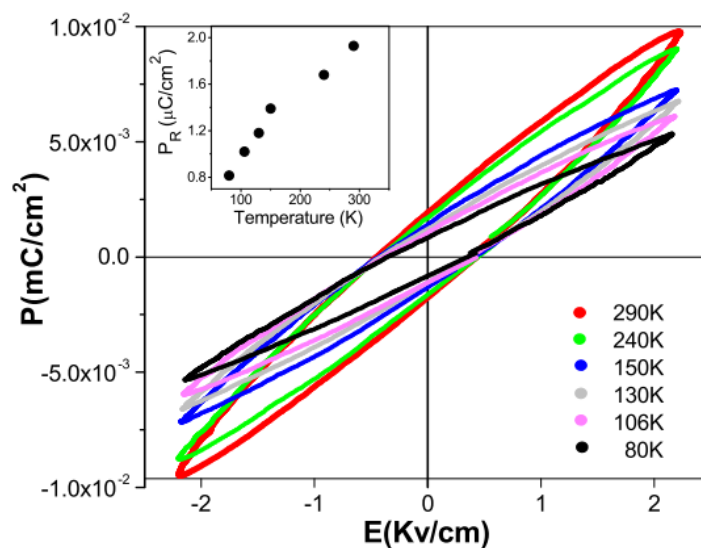
Na+ y K+ utilizado en la estequiometría del proceso de síntesis, es el mismo. Esto puede ser explicado por la diferencias de los radios iónicos del Na+ y el K+ (0,95 y 1.33 angstroms respectivamente) y la alta tasa de difusión del Na+ , lo que hace que el sitio A en la estructura perovskita, tienda a ser más fácilmente ocupado por el K+, lo que se relaciona con la alteración en la intensidad de las bandas asociadas tanto a los modos vibracionales del NaNbO<sub>3</sub> y/o KNbO<sub>3</sub> ubicada. [27]

T (c)	500	600	700	800
Na/(Na+K)	0,409	0,406	0,477	0,523
Estequiometrica	K <sub>0,59</sub> Na <sub>0,41</sub> Nb O <sub>3</sub>	K <sub>0,54</sub> Na <sub>0,46</sub> Nb O <sub>3</sub>	K <sub>0,52</sub> Na <sub>0,48</sub> NbO <sub>3</sub>	K <sub>0,48</sub> Na <sub>0,52</sub> NbO <sub>3</sub>

**TABLA.2.** Variaciones estructurales del compuesto Na<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>

### Polarización eléctrica del compuesto KNbO<sub>3</sub>

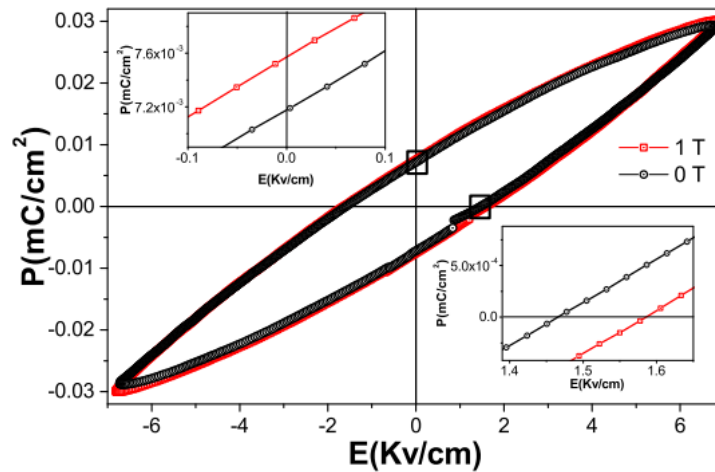
Mediciones de la polarización eléctrica en función del campo eléctrico a diferentes temperaturas indica la presencia de ferroelectricidad en este compuesto.



**Figura 11.** Variación de Polarización de muestras KNb<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub>

Se observa que al realizar las variaciones de la temperatura varía la polarización del compuesto.





**Figura 12** Medida de magnetoelectricidad y Polarización frente a campo eléctrico medida en  $H = 0$  y  $H = 1$  T para una muestra de  $\text{KNb}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  a temperatura ambiente.

La figura 12 muestra una medida de polarización eléctrica en función del campo magnético presente, esta medida da garantía que el sistema  $\text{KNbO}_3$  es un material que puede tener efectos o comportamientos magneto eléctricos, donde se observa medidas de polarización eléctricas a 0 T Y una variación al campo magnético a 1T.

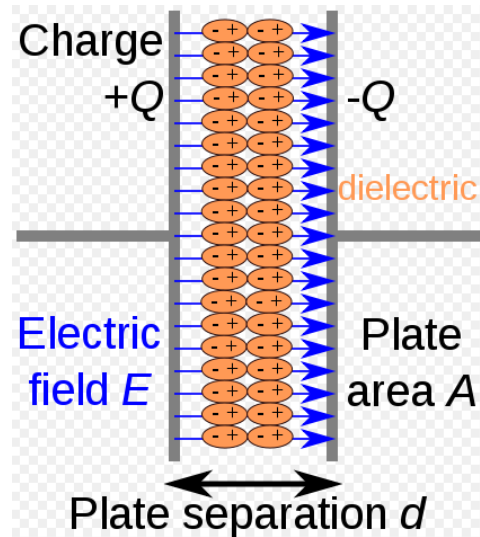
## PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS MATERIALES

### MATERIALES DIELECTRICOS.

Se denomina dieléctrico al material mal conductor de electricidad, por lo que puede ser utilizado como aislante eléctrico, y además si es sometido a un campo eléctrico externo, puede establecerse en él un campo eléctrico interno, a diferencia de los materiales aislantes con los que suelen confundirse. Todos los materiales dieléctricos son aislantes, pero no todos los materiales aislantes son dieléctricos, los materiales dieléctricos no poseen electrones libres en su estructura, Tienen sus electrones fuertemente ligados a los núcleos (requieren un gran suministro de energía externa para desplazarlos de un átomo a otro), Sus moléculas son eléctricamente neutras y contienen igual número de cargas positivas y negativas además Sus moléculas pue-den ser: polares o no polares.

Es probable que un material dieléctrico responda a la acción de un campo eléctrico externo con desplazamientos relativos de su carga positiva respecto de la carga negativa,

generándose un conjunto alineado de dipolos eléctricos en la muestra dieléctrica, este fenómeno se le conoce como polarización.



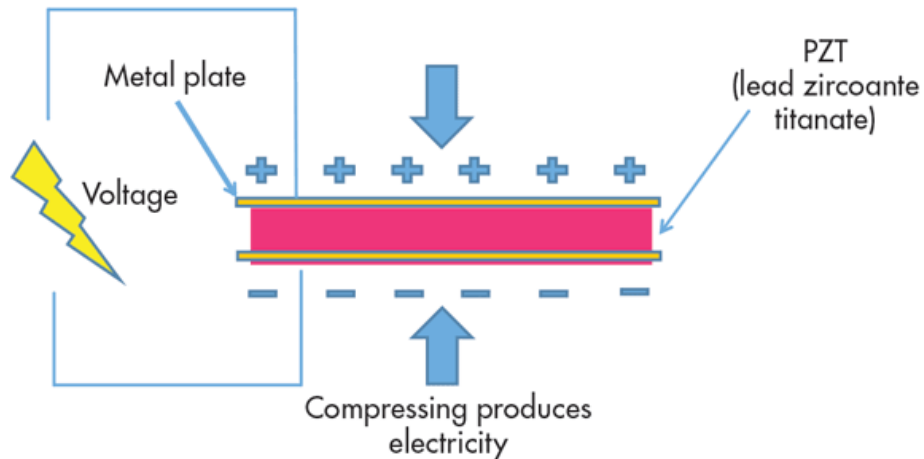
**Figura 13.** Material dieléctrico polarizado

El término dieléctrico se usa para indicar la capacidad de almacenamiento de energía del material (por medio de la polarización), según las propiedades concretas que presente un material dieléctrico pueden describirse tres subgrupos: piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos.

### **MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS.**

Es un fenómeno que ocurre en determinados cristales que, al ser sometidos a tensiones mecánicas, en su masa adquieren una polarización eléctrica y aparecen una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. Este fenómeno también ocurre a la inversa: se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidos a un campo eléctrico. El efecto piezoeléctrico es normalmente reversible: al dejar de someter los cristales a un voltaje exterior o campo eléctrico, recuperan su forma.

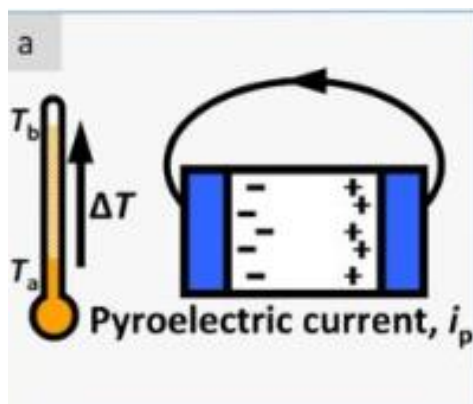
Los materiales piezoeléctricos son cristales naturales o sintéticos que carecen de centro de simetría. Una compresión o un cizallamiento provocan disociación de los centros de gravedad de las cargas eléctricas, tanto positivas como negativas. Como consecuencia, en la masa aparecen dipolos elementales y, por influencia, en las superficies enfrentadas surgen cargas de signo opuesto.



**Figura 14** Ilustración de un material piezoeléctrico sometido a una carga

### **MATERIALES PIROELECTRICOS.**

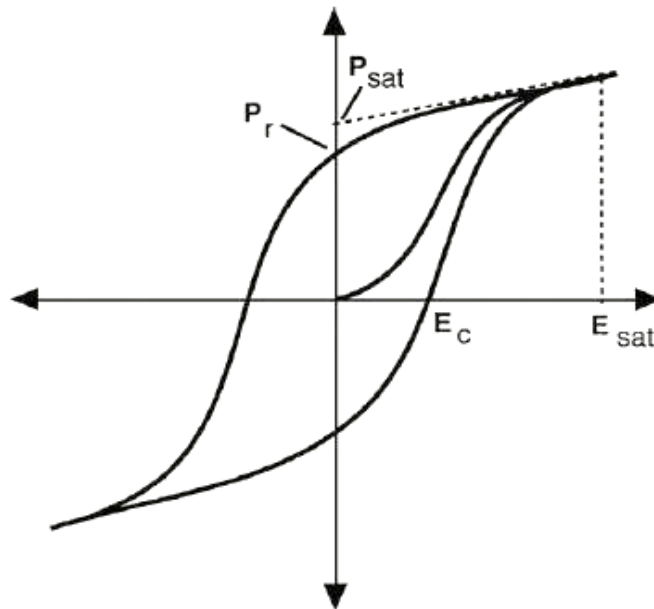
Es la propiedad que presentan ciertos materiales que al ser sometidos a un diferencial de temperatura experimentan cambios en la polarización eléctrica, dichos cambios producen un campo eléctrico al interior del material, causando un movimiento interno de las cargas positivas y negativas en los extremos opuestos de la superficie.



**Figura 15.** Ilustración del comportamiento piroeléctrico.

## MATERIALES FERROELECTRICOS

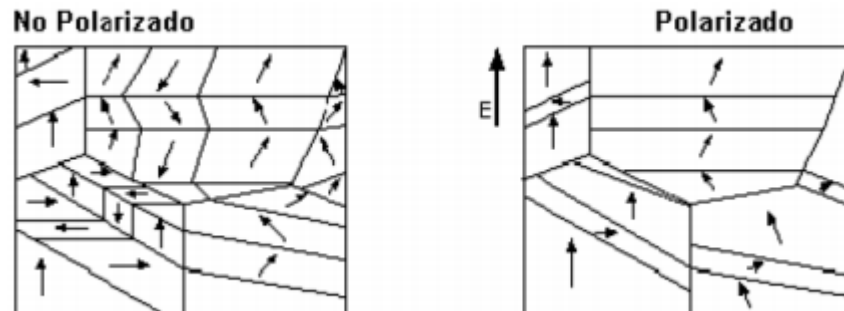
Los materiales ferroeléctricos son aquellos que poseen una estructura cristalina no centrosimétrica y presentan una polarización efectiva espontánea, cuyo sentido se puede invertir mediante la aplicación de un campo eléctrico. Las propiedades de la polarización de estos compuestos vienen descritas por los ciclos de histéresis ferroeléctrica (Figura 1), donde se muestra la dependencia de la polarización respecto a un campo eléctrico externo aplicado.



**Figura 16.** Ciclo de Histéresis Ferroeléctrica

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 17.** Polarización de los dominios de un material ferroeléctrico tras la aplicación de un campo eléctrico.

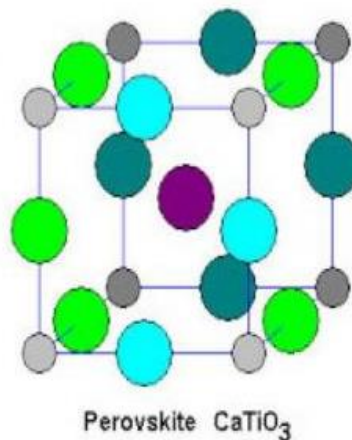
Es importante mencionar que todos los materiales ferroeléctricos son también piezoeléctricos. Por tanto, el concepto de ferroelectricidad está estrechamente relacionado con la piezoelectricidad.

### ¿Que es la estructura de la perovskita?

La perovskita es un mineral de óxido de titanio y calcio, con la fórmula química  $\text{CaTiO}_3$ . El mineral fue descubierto en las montañas Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y lleva el nombre del mineralogista ruso Lev Perovski (1792–1856)

El término perovskita y estructura de perovskita a menudo se usan de manera intercambiable, pero mientras que la perovskita verdadera (el mineral) está formada por calcio, titanio y oxígeno en forma  $\text{CaTiO}_3$ , una estructura de perovskita es cualquier cosa que tenga la forma genérica  $\text{ABX}_3$  y la misma estructura cristalográfica que la perovskita. (El mineral).

La forma más sencilla de describir una estructura de perovskita es como una célula cúbica con átomos de titanio en las esquinas (gris), átomos de oxígeno en los puntos medios de los bordes (verde y azul) y un átomo de calcio (púrpura) en el centro. (Los tonos oscuros se utilizan para indicar las capas más atrás.)



**Figura 18.** Representación de la estructura Perovskita  $\text{CaTiO}_3$  [28].

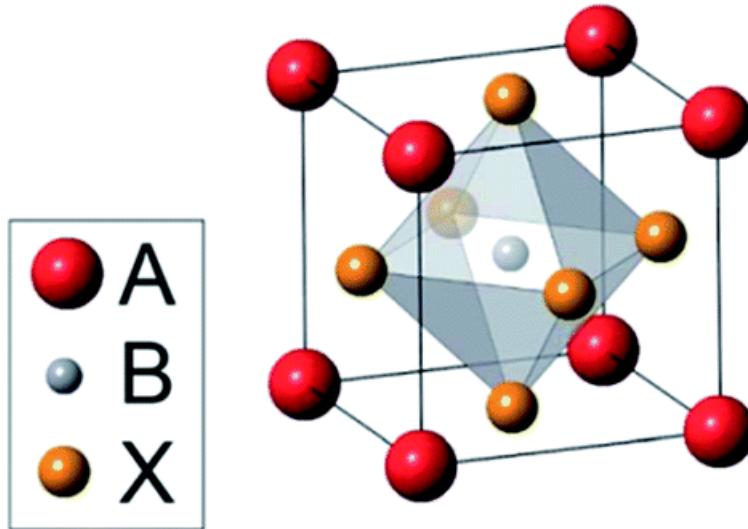
La disposición de la red de perovskita se puede describir como un gran catión atómico o molecular (con carga positiva) de tipo A en el centro de un cubo. Las esquinas del cubo están ocupadas por los átomos B (también cationes cargados positivamente) y las caras del cubo están ocupadas por un átomo más pequeño X con carga negativa (anión).

Dependiendo de los átomos / moléculas que se usan en la estructura, las perovskitas pueden tener una impresionante variedad de propiedades interesantes que incluyen la "magnetorresistencia colosal", su resistencia eléctrica cambia cuando se colocan en un campo magnético (que puede ser útil para la microelectrónica). Algunos perovskitas son superconductores, lo que significa que pueden conducir electricidad sin ninguna resistencia. Los materiales de perovskita exhiben muchas otras propiedades interesantes e intrigantes. La ferroelectricidad, la ordenación de la carga, el transporte dependiente del espín, la alta potencia térmica y la interacción de las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte son características comúnmente observadas en esta familia. Los perovskitas, por lo tanto, ofrecen oportunidades emocionantes para físicos, químicos y científicos de materiales.

Los materiales de perovskita exhiben propiedades físicas interesantes e inusuales que se han estudiado ampliamente tanto en aplicaciones prácticas como en modelos teóricos y la ciencia de los materiales y las aplicaciones de las perovskitas ha sido un área de investigación abierta a muchos descubrimientos revolucionarios para nuevos conceptos de dispositivos. Las aplicaciones potenciales de Perovskite son variadas e incluyen usos en sensores y electrodos catalizadores, ciertos tipos de celdas de combustible, celdas solares, láseres, dispositivos de memoria y aplicaciones de espintrónica. [28]

## ESTRUCTURA PEROVSKITA

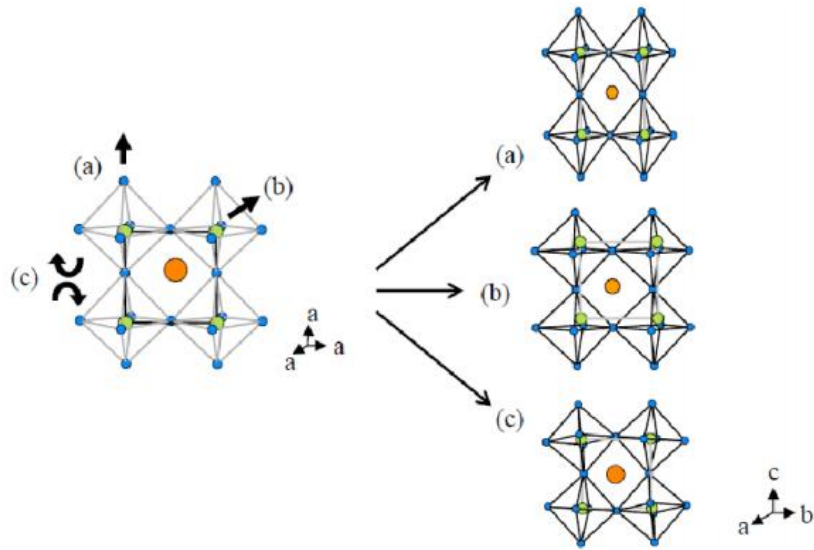
Muchas cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas muestran una estructura tipo perovskita de fórmula general  $ABX_3$ , donde A y B son cationes y X aniones.



**Figura 19** . Celda unidad de la perovskita  $ABX_3$  [29]

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). 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 ( $YBa_2CuO_{7-\delta}$ ), entre otros.

Muy frecuentemente, en las perovskitas se producen desplazamientos atómicos que pueden ser de distinta clase (Figura 8):



**Figura 20.** Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros.

- Alargamiento de los octaedros de oxígeno, que se sitúan alrededor del catión B, pudiendo llegar a ser una bipirámide de base cuadrada.
- Movimiento del catión B que, situado en el centro del octaedro, puede desplazarse de dicha posición.
- Giros de los octaedros BX<sub>6</sub>, modificando así la cavidad ocupada por el catión A.

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 como se ilustra en la Figura 8.

### Formación de Niobato

La química del niobio va unida a la del tántalo, con el que tiene grandes analogías y al que acompaña en sus escasos minerales.

El grado de oxidación del Nb es el más importante analíticamente y el que forma el mayor número de compuestos, El niobio origina el catión Nb<sup>5+</sup> incoloro, que es muy poco estable en soluciones acuosa debido a su elevada acidez, precipitando el pentóxido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mas o menos hidratado, este oxida es anfótero y origina NIOBATOS, siendo el más sencillo NbO<sub>3</sub>, este presenta una escasa estabilidad, solo se mantiene en solución en condiciones de extremada acidez y alcalinidad respectivamente.





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.

## **Grupos Espaciales**

Se puede definir los grupos espaciales como grupos de transformación del espacio tridimensional homogéneo y discreto en sí mismo, existen 219 tipos distintos, los grupos espaciales estudiados en más de 3 dimensiones se denominan grupos de Bieberbach y son grupos discretos compactos.

Los grupos espaciales contienen al grupo de traslaciones de la red tridimensional como subgrupos, y por ello también pueden definirse los grupos espaciales como grupos en los que las rotaciones propias e impropias van acompañadas de las traslaciones [30].

Las operaciones de simetría que contienen los grupos espaciales son:

- Rotaciones propias
- Rotaciones impropias
- Traslaciones
- Rotaciones con traslaciones
- Reflexiones con traslaciones

El número de elementos de simetría existentes en un grupo espacial es infinito debido a que las traslaciones repiten la celda elemental infinitas veces.

## **Tipos de grupos espaciales**

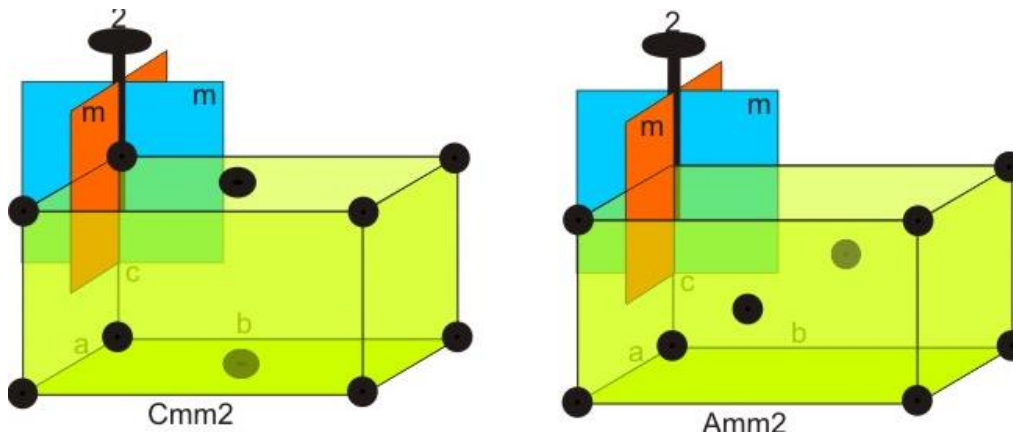
### **Grupos espaciales simorfos**

Tipos de grupos espaciales que se obtienen de manera simple combinando cada uno de los 32 grupos puntuales con cada una de las redes de Bravais compatibles con ellos, en total son 73 que son conformados a partir de estos grupos iniciales (tabla 3), las redes de Bravais centradas en la base (A, B o C) poseen una dirección especial.

En el espacio de tres dimensiones la idea geométrica de un grupo simorfo es equivalente a colocar los elementos de simetría de un grupo puntual dado sobre los nudos de la red de Bravais compatible con dicha simetría.

Sistema cristalino	Nº grupos puntuales	Nº redes Bravais	Nº grupos simorfos
Cúbico	5	3	15
Tetragonal	7	2	14 + 2
Romboédrico	5	2	10 + 3
Hexagonal	7	1	7 + 1
Rómbico	3	4	12 + 1
Monoclínico	3	2	6
Triclínico	3	1	2

**Tabla 3.** Grupo espaciales simorfos



**Figura 22.** Redes de bravais centradas en la base (A,B o C)

### Grupos espaciales no simorfos

Tipos de grupos espaciales que se derivan de los simorfos cuando en ellos se considera una traslación múltiple, pues aparecen elementos de simetría con traslación asociada, no presentes en los grupos simorfos.

Son 157, los cuales, a su vez, federov los dividió en hemisimorfos y asimorfos

- Los grupos espaciales hemisimorfos no contienen ejes helicoidales.
- Los grupos espaciales asimorfos contienen ejes helicoidales.

## Propiedades de transporte eléctrico

Los diversos modelos de conducción son usados para la medición de la resistividad eléctrica, cada modelo varía dependiendo de la temperatura a la que será sometido el material a estudiar existiendo modelos como:

- **Conducción por salto de rango variable (Variable range hopping).**

$$R(T) = R_0 \exp(T^{-n}/T)$$

Donde  $R_0$  y  $T^{-n}$  son constantes que pueden tomar valores de (1/2, 1/3 y 1/4) dependiendo de la dimensionalidad del sistema.

- **Activación de pequeños polarones**

$$R/T = A \exp(E_A / k_B T)$$

- **Activación térmica simple.**

### Modelo de Arrhenius

Este se basa en el hecho que el modelo propuesto ocurre en rangos de temperatura ambiente, donde la energía es suficiente para excitar los portadores a través del gap de energía.

#### Ecuación.

$$R(T) = R_0 = \exp(E_A / k_B T)$$

Donde  $R_0$  es una constante,  $E_A$  es la energía de activación y  $k_B$  la constante de Boltzmann

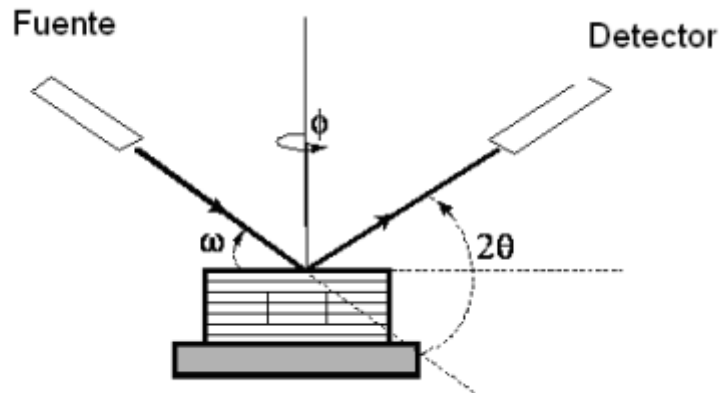
## Difracción de rayos X

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

## Ley de Bragg

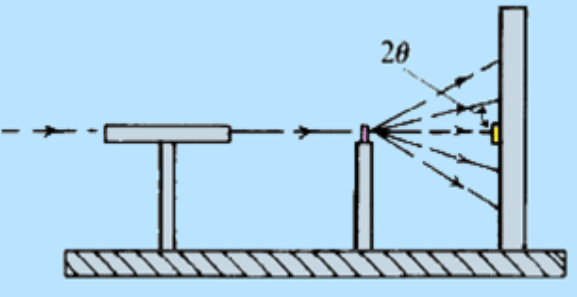
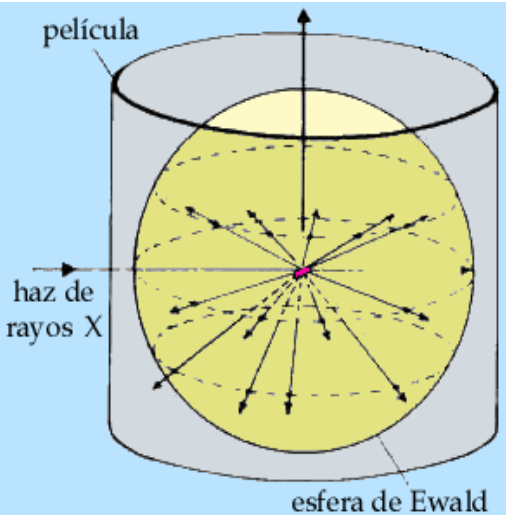
Permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos) [31].

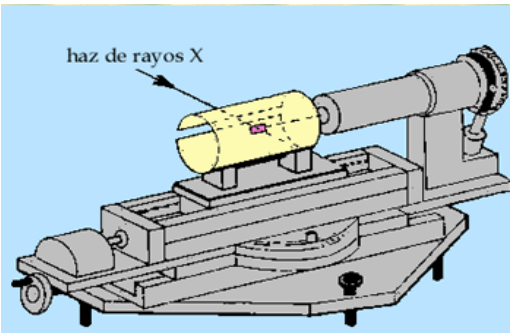
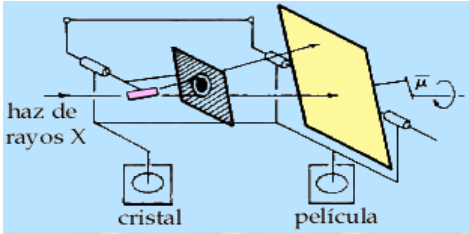


**Figura 23.** difractómetro de doble círculo multipropósito

Los difractogramas  $\theta$ - $2\theta$  fueron tomados en una geometría Bragg-Brentano con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm). Aquí,  $2\theta$  corresponde al ángulo entre la radiación incidente y el detector siendo  $\theta$  correspondiente al ángulo de Bragg. Los difractogramas fueron tomados en un rango comprendido entre  $15$ - $80^\circ$  con pasos de  $0.013^\circ$ . En este tipo de medición, el detector se mueve con un paso que es el doble de la muestra.

## Métodos de difracción de rayos X

TIPO DE ENSAYO	EN QUE CONSISTE	REPRESENTACIÓN
<p><b>El método de Laüe</b></p>	<p>Este fue el primer método de difracción. Utiliza un haz policromático de rayos X que incide sobre un cristal fijo; por ello, el ángulo de Bragg es invariable para cada grupo de planos hkl.</p>	 <p>Figura 24. Diagrama del método de Laüe</p>
<p><b>Métodos del cristal giratorio</b></p>	<p>La limitación más grande del método de Laüe es el desconocimiento de la longitud de onda de los rayos X que se difractan para dar un determinado punto en el diagrama.</p> <p>Según la Ley de Bragg, al fijar, entonces, el valor de la longitud de onda, no hay otra posibilidad, para un determinado espaciado de un cristal que modificar el ángulo. Esto se consigue haciendo un montaje del cristal que permita su giro, en torno a un eje coaxial, a una película cilíndrica que se sitúa en su derredor. Así, para un valor discreto de ángulo que satisface la ecuación, se produce un haz de rayos X, que marcará un punto en la película</p>	 <p>Figura 25 Diagrama métodos del cristal giratorio</p>

TIPO DE ENSAYO	EN QUE CONSISTE	REPRESENTACIÓN
<p><b>Método de Weissenberg</b></p>	<p>El método de Weissenberg adopta una cámara cilíndrica y posee dos características fundamentales: una pantalla, que se conoce como pantalla de nivel, que sólo permite el paso de los haces difractados correspondientes a un nivel, y un dispositivo mecánico que hace desplazar la película cilíndrica según un movimiento paralelo al eje de giro del cristal y sincronizado a este último</p>	 <p><i>Figura 26.. Diagrama método de Weissenberg</i></p>
<p><b>Método de precesión</b></p>	<p>Es la técnica de mono cristal más utilizada hoy en día. En este método, un cristal y una película plana se mueven con un movimiento giratorio complejo, compensando mecánicamente las distorsiones producidas por el método de Weissenberg.</p>	 <p><i>Figura 27.. Diagrama método de precesión</i></p>

## METODOLOGÍA

### Proceso para síntesis

Para la preparación de 1 gramo de  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  se realiza el siguiente procedimiento.

1. Para realizar el proceso de la preparación de la síntesis se procedió a realizar la búsqueda de los compuestos,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , luego de tener los compuestos se procedió a ejecutar los cálculos de la síntesis para cada una de las muestras en los porcentajes indicados para cada compuesto.

$$\blacksquare \text{K}_2\text{CO}_3 = 138,2043 \frac{\text{gK}_2\text{CO}_3}{\text{mol}}$$

$$\blacksquare \text{K}_2\text{CO}_3 = 138,2043 \frac{\text{gK}_2\text{CO}_3}{\text{mol}}$$

$$\blacksquare \text{Nb}_2\text{O}_5 = 265,8070 \frac{\text{gNb}_2\text{O}_5}{\text{mol}}$$

$$\blacksquare \text{Nb}_2\text{O}_5 = 265,8070 \frac{\text{gNb}_2\text{O}_5}{\text{mol}}$$

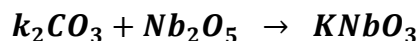
$$\blacksquare \text{Na}_2\text{CO}_3 = 105,9871 \frac{\text{gNa}_2\text{CO}_3}{\text{mol}}$$

$$\blacksquare \text{Na}_2\text{CO}_3 = 105,9871 \frac{\text{gNa}_2\text{CO}_3}{\text{mol}}$$

### INFORMACIÓN GENERAL DE LAS MUESTRAS.

#### Cálculo de masa para la síntesis

Formula general para formación de  $\text{KNbO}_3$



$$\text{K} = 39,0983 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Nb} = 92,9063 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{C} = 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{O} = 15,999 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{k}_2\text{CO}_3 = 138,2043 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 265,8070 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$



$$\frac{1\text{mol}K_2CO_3}{1\text{mol}KNbO_3} = \frac{138,2096gK_2CO_3}{180,0016gKNbO_3} = 1g KNbO_3 = \frac{138,2096gK_2CO_3}{180,0016gKNbO_3} = 0,7678g K_2CO_3$$

$$\frac{1\text{mol} Nb_2O_5}{1\text{mol}KNbO_3} = \frac{265,8076gNb_2O_5}{180,0016gKNbO_3} = 1g KNbO_3 = \frac{265,8076gNb_2O_5}{180,0016gKNbO_3} = 1,4766 g Nb_2O_5$$

### Recalculo por porcentaje de pureza

$$0,7678g K_2CO_3 \times \frac{100\%}{98\%} = 0,7834gK_2CO_3$$

$$1,4766 g Nb_2O_5 \times \frac{100\%}{98\%} = 1,5067 gNb_2O_5$$

Formula general para formación de  $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$



$$Na = 22,9897 \frac{g}{mol}$$

$$Na_2CO_3 = 105,9871 \frac{Na_2CO_3}{mol}$$

$$k_2CO_3 = 138,2043 \frac{gk_2CO_3}{mol}$$

$$NbO_3 = 140,9033 \frac{NbO_3}{mol}$$

$$Nb_2O_5 = 265,8070 \frac{gNb_2O_5}{mol}$$

$$\begin{aligned} Na(0.5) &= 11,4948 \frac{g}{mol} + k(0.5) = 19,54915 \frac{g}{mol} + O_3 = 47,997 \frac{g}{mol} + Nb \\ &= 92,9063 \frac{g}{mol} = 171,9472 NaKNbO_3 \end{aligned}$$

$$1\text{mol} \frac{k_2 CO_3}{1\text{mol} NaKNbO_3} = \frac{138,2043g k_2 CO_3}{171,9472g/mol} = 1gNaKNbO_3 = \frac{138,2043g k_2 CO_3}{171,9472g/mol}$$

$$= 0,8037g k_2 CO_3$$

$$1\text{mol} \frac{Nb_2O_5}{1\text{mol} NaKNbO_3} = \frac{265,8070gNbO_5}{171,9472g/mol} = 1gNaKNbO_3 = \frac{265,8070gNbO_5}{171,9472g/mol}$$

$$= 1,54gNb_2O_5$$

$$1\text{mol} \frac{Na_2 CO_3}{1\text{mol} NaKNbO_3} = \frac{105,9871Na_2 CO_3}{171,9472g/mol} = 1gNaKNbO_3 = \frac{105,9871Na_2 CO_3}{171,9472g/mol}$$

$$= 0,6163gNa_2 CO_3$$

**Recalculo por contenido de pureza:**

$$0,8037 k_2 CO_3 \times \frac{100\%}{98\%} = 0,8201g k_2 CO_3 \quad 1,54gNb_2O_5 \times \frac{100\%}{98\%} = 1,5714gNb_2O_5$$

2. Luego de disponer con los cálculos de cada compuesto se procede a realizar la búsqueda de los siguientes materiales.

- Papel mantequilla.
- Papel para limpiar.
- Acetona
- Bolsas para muestras.
- Pinzas.
- Balanza analítica.
- Cinta de enmascarar
- Guantes y tapabocas.



**Figura 28.** Fotografía de los materiales necesarios para realizar el pesaje de las muestras.

3. Cuando se concluye la búsqueda de los materiales mencionados anterior mente se procedió a limpiar con acetona cada uno de los instrumentos que fueran a interactuar con los compuestos, para evitar contaminar las muestras con cualquier componente externo
4. Luego de realizar la limpieza se realizar el pesaje de cada una de los compuestos, de acuerdo a los cálculos establecidos para cada una de las síntesis y aplicando el proceso de limpieza luego de pesar cada muestra.



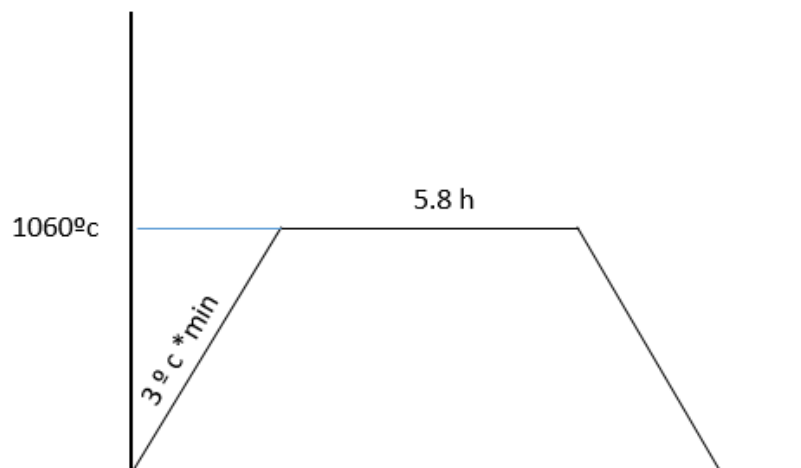
**Figura 29.** Fotografía del pesaje de los compuestos de la síntesis.

5. Cuando ya se tienen los reactivos preparados en forma de polvos y en las cantidades estequiométricas calculadas se procede a la mezcla de los compuestos.

6. Las muestras fueron enviadas a la universidad del Cauca en Popayán, donde realizaron un proceso de mezclado de los compuestos durante un tiempo de 45 minutos con el mortero de ágata garantizando la homogeneidad de los reactivos en esta mezcla.

7. Luego de realizar el mezclado, las muestras fueron enviadas nuevamente a la Institución Universitaria Pascual Bravo, donde se sometieron las muestras a un proceso de tratamiento térmico, de acuerdo al siguiente calculo:

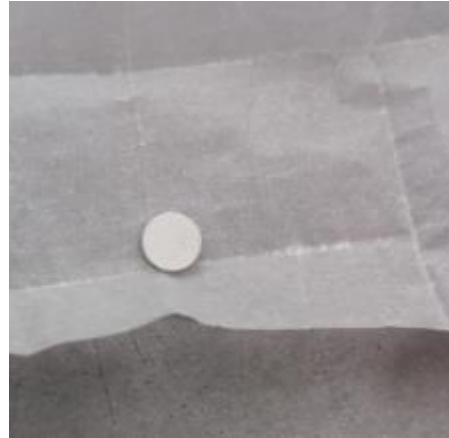
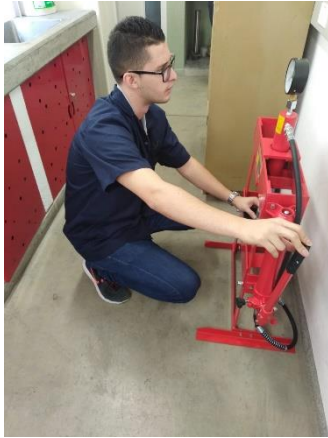
$$1060^{\circ} * \frac{3^{\circ}}{\text{min}} = 353,3 \text{ min} * \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = 5.8 \text{ h}$$



**Figura 30.** Grafica del tratamiento térmico del compuesto.

8. Para conocer las propiedades estructurales del compuesto  $\text{KNbO}_3$  y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  debe realizar la sinterización a partir de un tratamiento térmico, es decir reorganizar la estructura de nuestro compuesto a través de tiempo y temperatura.

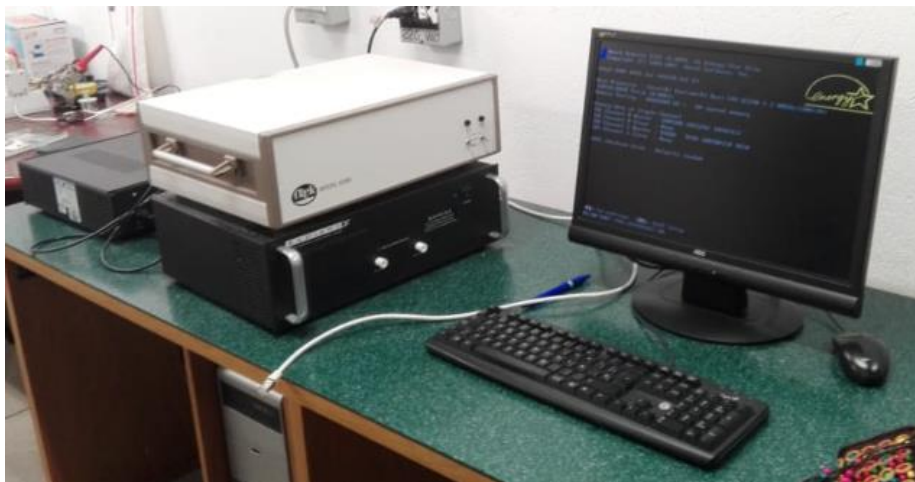
9. Posteriormente el polvo resultante se comprime para formar una Pastilla o pellet a la cual nuevamente se le realiza un tratamiento térmico.



**Figura 31.** Pellet sinterizado.

10. Establecer la obtención de la estructura deseada mediante el método de difracción de rayos X,  $\theta - 2\theta$  y difracciones de bragg- brentano.

11. Se procedió a caracterizar ferroeléctricamente el compuesto  $\text{KNbO}_3$  mediante el Polímetro Radiant Technologies MODELO 609B- 3 Ubicado en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.



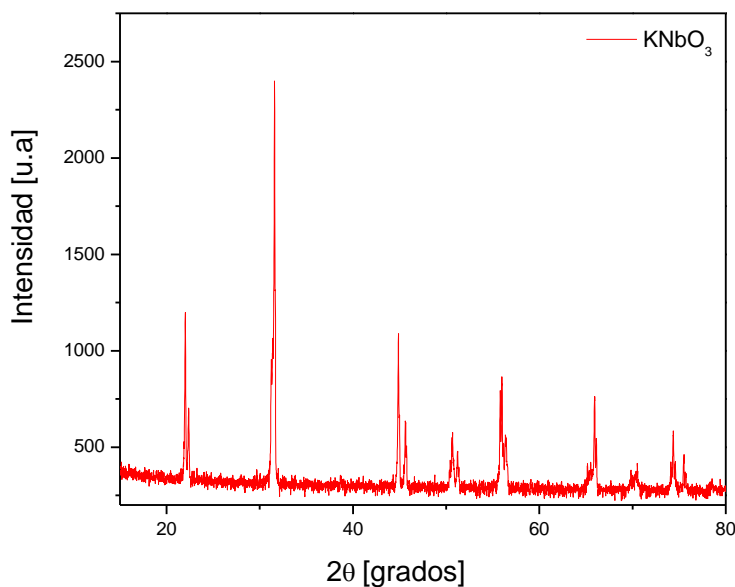
**Figura 32.** Polarímetro Radiant Technologies MODELO 609B- 3

## RESULTADOS

### Caracterización estructural

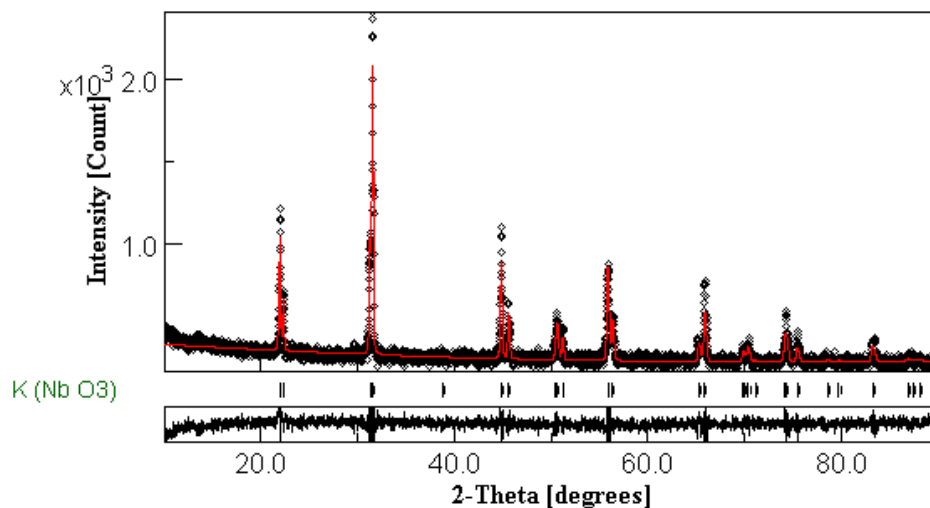
La cristalinidad de las muestras de  $\text{KNbO}_3$  Y  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  realizado mediante el método de difracción de rayos X (DRX). Para este propósito, se utilizó un difractómetro de doble círculo multipropósito X-pert-Pro PANanalytical de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

En la figura 33. se muestra el patrón de difracción obtenido para la muestra en pastilla de  $\text{KNbO}_3$ .



**Figura 33.** Espectro de difracción de rayos X para la muestra en pastilla de  $\text{KNbO}_3$

En la figura 33. se puede observar un espectro obtenido para la muestra  $\text{KNbO}_3$ , donde se presenta un diagrama característico de dicho material. Este tiene picos definidos y ruido en la parte inferior del diagrama. Para constatar que el espectro obtenido si correspondiera a la fase estructural del compuesto  $\text{KNbO}_3$  se realizó un refinamiento mediante la metodología Rietveld (figura 34).



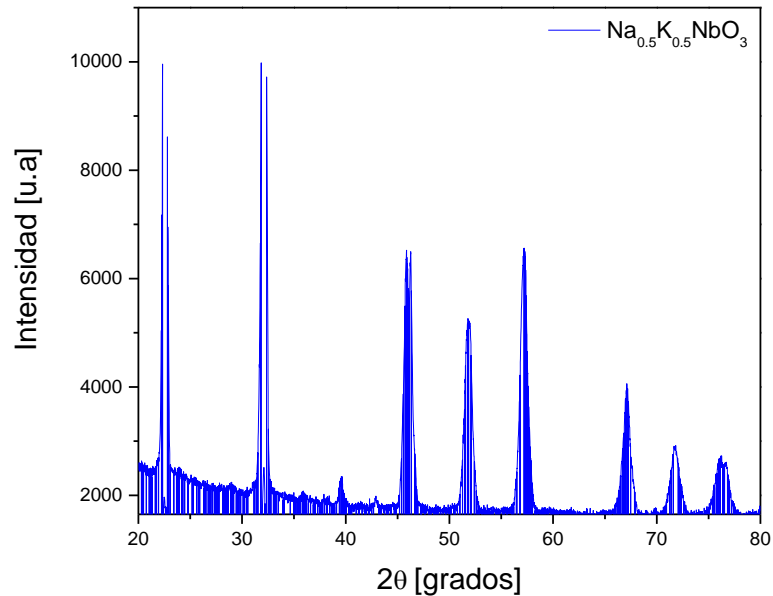
**Figura 34.** Refinamiento Rietveld para la muestra de  $\text{KNbO}_3$  con espectro teórico  $\text{KNbO}_3$

En la figura 34. Se observa, el patrón de difracción obtenido experimentalmente y el patrón teórico indexando entre si los picos correspondientes y característicos para encontrar la fase estructural de la muestra de  $\text{KNbO}_3$  además sus datos resultantes

Compuesto	Parámetros de red	Estructura cristalina	Grupo espacial
$\text{KNbO}_3$	$a = 4.0390 \text{ \AA}$	<i>Tetragonal</i>	<i>P4mm</i>
	$c = 3.9749 \text{ \AA}$		

**Tabla 4.** Datos cristalográficos obtenidos mediante el método Rietveld

Posteriormente una vez encontrada la fase estructural del compuesto  $\text{KNbO}_3$ . Se procedió a elaborar el compuesto dopado  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  y se evaluaron sus propiedades estructurales realizando un ensayo de difracción de rayos X.



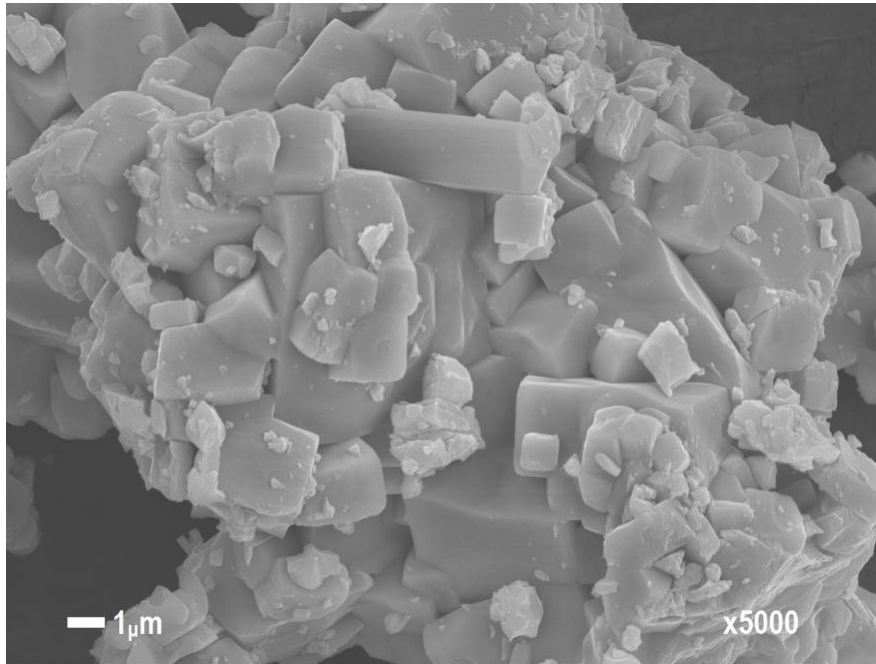
**Figura 35.** Espectro de difracción de rayos X para la muestra en pastilla de  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$

### Caracterización Morfológica

Con el fin de conocer propiedades morfológicas del compuesto  $\text{KNbO}_3$  se realizó una medida de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para ello se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7100 con cañón de electrones auxiliado por campo (Field Emission Gun, FEG) y detector auxiliar de electrones retrodispersados que pertenece al Instituto Tecnológico Metropolitano- ITM.

En la **figura 36**. Se muestra una micrografía tomada para  $\text{KNbO}_3$ .



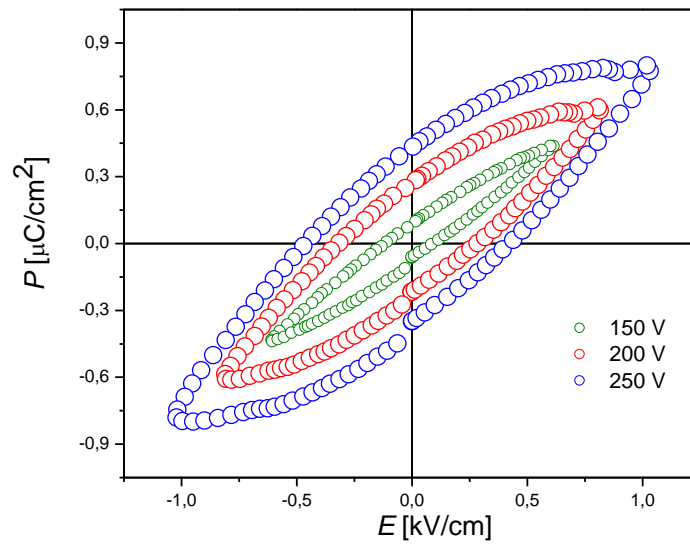


**Figura 36.** Micrografía SEM de la muestra  $\text{KNbO}_3$

La micrografía fue tomada a  $\times 5000$  aumentos, con un tamaño promedio de partícula de 4-5  $\mu\text{m}$ , se observa una morfología aglomerada y con partículas en formas deseadas, obteniendo la representación de la estructura cristalina encontrada.

### **Caracterización Ferroeléctrica**

Para efectuar la identificación de las propiedades ferroeléctricas del compuesto  $\text{KNbO}_3$  se realizó una serie de medidas de polarización eléctrica dependiente de un campo eléctrico externo, variando voltaje aplicado y el periodo de onda. Esto se realizó en un polarímetro Radiant Technologies RT66A para materiales ferroeléctricos a temperatura ambiente perteneciente al laboratorio de Óxidos Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia Medellín. En la figura 37 se muestran los lazos de histéresis encontrados en el compuesto  $\text{KNbO}_3$ .



**Figura 37.** Mediciones de las propiedades Ferroeléctricas del compuesto  $\text{KNbO}_3$  a temperatura ambiente

Se encontró un comportamiento típico de un material ferroeléctrico representado por una histéresis ferroeléctrica, la cual tiene variaciones de acuerdo al voltaje aplicado, tomando como un valor máximo de Polarización de saturación de  $0,9 \mu\text{C/cm}^2$  a un voltaje de 250 V y un campo eléctrico aplicado de  $1,06 \text{ kV/cm}$ , esto determinado que las condiciones de obtención y la fase estructural encontrada, generan valores de polarización incrementados llegando a ser comparados con otros sistemas como lo es el  $\text{BaTiO}_3$  material ferroeléctrico tradicional.

## Conclusiones

- Se encontró que el compuesto  $\text{KNbO}_3$  tiene una estructura cristalina tipo perovskita tetragonal, con parámetros de red de  $a=4.0390 \text{ \AA}$  y  $c =3.9749 \text{ \AA}$ , sin presencia de fases secundarias.
- El compuesto dopado al 50% de Na ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ), arrojó un espectro DRX correspondiente a las fases correlacionales de Na.
- El compuesto  $\text{KNbO}_3$  presenta una microestructura tipo tetragonal con aglomeración, esto debido al método de obtención de la muestra por reacción en estado sólido, con tamaño de partícula aproximadamente de 4-5  $\mu\text{m}$ .
- El compuesto  $\text{KNbO}_3$  presentó una respuesta ferroeléctrica con un valor importante en el estudio de dichos sistemas ferroeléctricos temperatura, siendo este de  $0.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$

## Bibliografía

- [1 C. E. A. SUESCA, *SINTESES Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, ELECTRICA Y MAGNETICA DE LA PEROVSKITA COMPLEJA Sr2TiMoO6 UTILIZANDO EL METODO DE REACCIÓN DE ESTADO SOLIDO*, MEDELLIN: UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COLOMBIA, 2011.
- [2 M. B. B. K. B. Seyfia, «Modified LaCoO<sub>3</sub>nano- Perovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation,» *chem.Eng*, nº 306-311, p. 148, 2008.
- [3 Y. Q. C. X. Y. R. Y. S.XU, «Wang, self- powered nanowire devices,» *Nanotechnol*, pp. 366-373, 2010.
- [4 J. s. P. n. b. o. z. o. n. a. Z.L Wang, «Science,» nº 242-246 , p. 313.
- [5 M. M. Vlazana, «PHASE TRANSITION BEHAVIOUR AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF KNbO<sub>3</sub>,» *INSTITUTE FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT IN ELECTROCHEMISTRY AND CONDENSED MATTER, TIMISOARA*.
- [6 S. C. Y. J. C.-K. W. C.H WEN, «New phase transition of erbium doped KNbO<sub>3</sub> polycrystalline,» *J. CRYST*, nº 179-184, p. 280, 2005.
- [7 X. C. S. L. e. a. Y.Lin, «Epitaxial nature and anisotropic dielectric properties of (Pb, Sr) TiO<sub>3</sub> thin films on NdGaO<sub>3</sub> substrates,» *appl. phys*, nº 86, pp. 142902-142905, 2005.
- [8 N. I. F. r. S. R. W. S. R. Moos, «Resistive Oxygen gas sensors for harsh environments, sensor,» *sensors*, vol. 11, pp. 3439-3465, 2011.
- [9 P. K. E. L. W. G. I.BIAGGIO, «J.OPT SOC,» p. 507, 1992.
- [1 T. T. Y. K. J. K. Nakamura, «Appl Phys,» 2002.
- [1 E.-. DIRECTIVE, «OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION,» pp. 46-19.
- [1 H. T. T. T. N. K. T. T. H. M. N. Y. SAITO, «LEAD- FREE PIEZOCERAMICS,» 2004.
- [1 Y. Y. X. Z. T. G. WANS. S.M SELBACJ, «HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF KNbO<sub>3</sub> NANORODS».

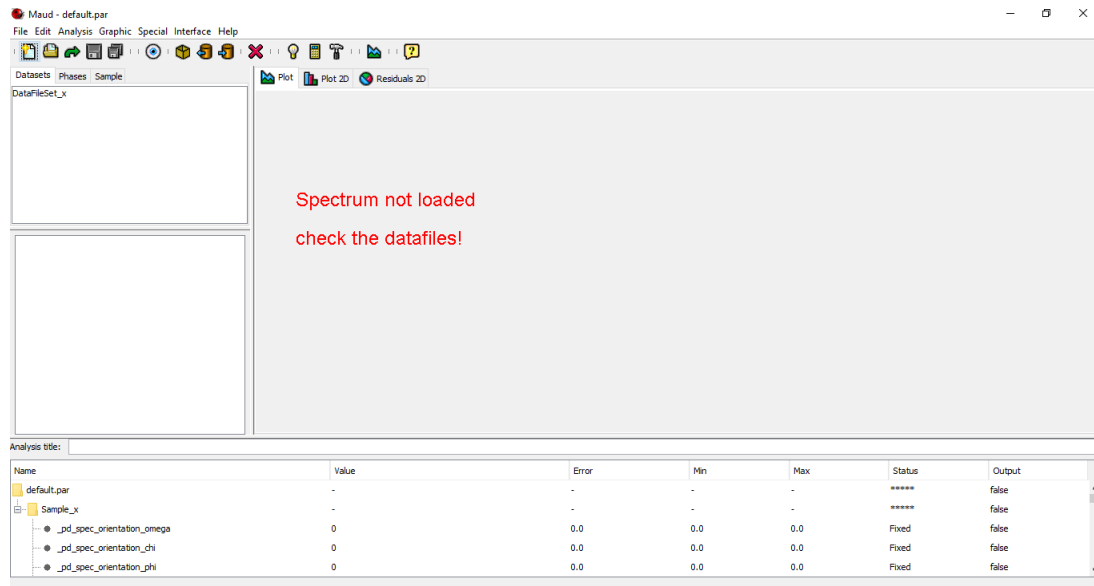
- [1 Y. H. M. W. H. Y. H. GE, «Facile synthesis and high singlecrystalline KNBO3 nanocubes,» *chem. 4] commun*, 2008.
- [1 D. M. M. D. I. Pribosic, « Formation of nanoneedles and nanoplatelets of KNbO3 perovskite 5] during templated crystallization of the precursor gel,» *Chem. Mater.*, 2005.
- [1 s. s. y. z. t. g. m. g. wang, «HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF KNBO3 6] NANORODS».
- [1 H. Y. J. Z. F. W. H. L. Y. Lin, « Low-temperature synthesis of nanocrystalline KNbO3, Mater.,» 7] *Manuf. Process*, 2008.
- [1 Y. H. X. D. J. Z. J. X. G. Zhang, «Wet chemical synthesis and photocatalytic activity of potassium 8] niobate K6Nb10.8O30 powders,» *J. Solid State Chem*, 2008.
- [1 ., S. A. D. J. L. I. O. M. J. H. a. G. B. A. A. Jairo A. Astudillo1, «Magnetic and electrical properties 9] in Co-doped KNbO3 bulk samples,».
- [2 R.Ramesh, «N. A. Hill,» *Phys. Chem*, 2007.  
0]
- [2 R. R. B. a. \*. ., K. R. b. ., K. S. c. S. Raja a, «Influence of Cr-doping on structural, morphological, 1] optical, dielectric and magnetic properties of KNbO3 ceramics».
- [2 K. H. ., A. B. ., M.-A. E. ., T. G. SL Skjærvø, «Evolución térmica de la estructura cristalina y 2] transiciones de fase de KNbO 3,» *C Royal society open science* , 2018.
- [2 M. G. S. J. G. .. Fontana M, «. Infrared spectroscopy in KNbO3 through the successive 3] ferroelectric phase transitions. J,» *C Solid State Phys*, 1984 .
- [2 1. S. W. H. G. a. Y. W. Yongming Hu, «Phase Transition and Optical Properties for Ultrathin 4] KNbO3 Nanowires Shulin Yang,» 2013.
- [2 D. C. M. W. D. T. E. Lu Jiang, «Local structure of NaNbO3: A neutron scattering study,» 2013.  
5]
- [2 S. A. D. J. L. I. O. M. J. H. a. G. B. Jairo A. Astudillo, «Magnetic and electrical properties in Co- 6] doped KNbO3,» 2018.
- [2 O. R. A. D. G. R. H. K. C. F. Raigoza\*, «EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA 7] CRISTALINA DE POLVOS CERAMICOS DE K0,5NA0,5NbO3 OBTENIDOS POR EL METODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÒN,» *Materiais, São Carlos, SP, Brasil.*
- [2 «Perovskite-Info,» Perovskite-Info © 2015-2018 Software Metalgrass, 28 marzo 2018. [En 8] línea]. Available: <https://www.perovskite-info.com/perovskite-introduction>.

- [2] L. Shiqiang y D. Walid, «Recent progress in organic–inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design,» *Journal Of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 8992-9010 , 2015.
- [3] <http://ocw.uniovi.es/>, «ocw.uniovi,» [En línea]. Available:
- [0] [http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/690/mod\\_resource/content/1/1C\\_C11812\\_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/5.pdf](http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/690/mod_resource/content/1/1C_C11812_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/5.pdf).
- [3] uned, «[www2.uned.es](http://www2.uned.es/),» [En línea]. Available:
- [1] [https://www2.uned.es/cristamine/cristal/drx\\_met.htm](https://www2.uned.es/cristamine/cristal/drx_met.htm).
- [3] J.W Fergus, «Perovskite oxides for semiconductor- based gas sensors, sens.,» *actuators B- Chem.*, pp. 1169-1179, 2007.
- [3] J. S. J. L. Z. W. P.X Gao, «nanowire piezoelectric nanogenerators on plastic substrates as flexible power source for nanodevices,» *adv.mater*, pp. 67-72, 2007.
- [3] t. t. Y. k. k.nakamura, « J. SPPI PHYS,» 2002.
- [4]
- [3] h. o. t. k.yamanouchi, «Massunura,,» *Electron*, p. 193, 1997.
- [5]
- [3] T. T. Y. K. K. NAKAMURA, «APPL PHYS,» 2002.
- [6]
- [3] H. O. T. K. K. YAMANOUCHI, «ELECTRON,» 1997.
- [7]
- [3] T. T. J. J. a. h. nagata, «PHYS,» 1998.
- [8]
- [3] N. R. P. R. Shirane G, «Dielectric properties and phase transitions of NaNbO<sub>3</sub> and (Na,K)NbO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev*, 1954 .

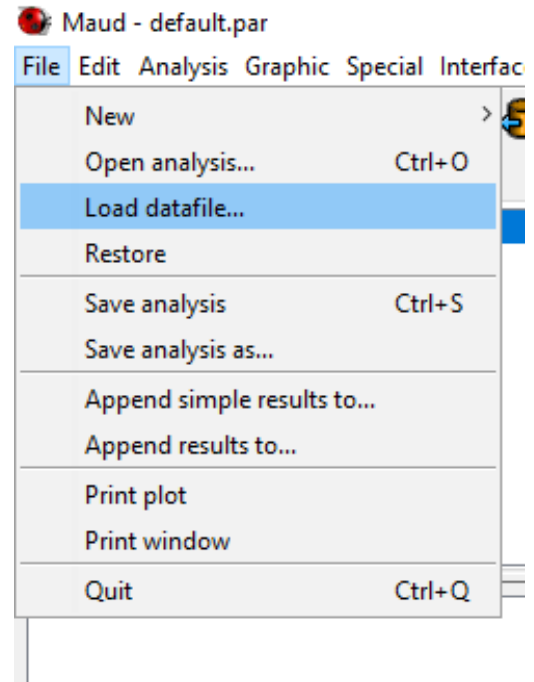
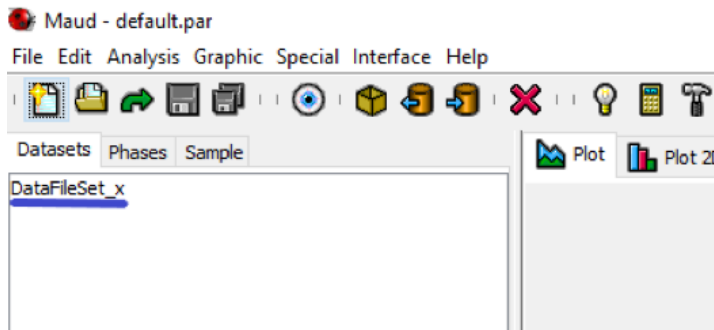
# ANEXO

## Procedimiento de refinamiento Rietveld

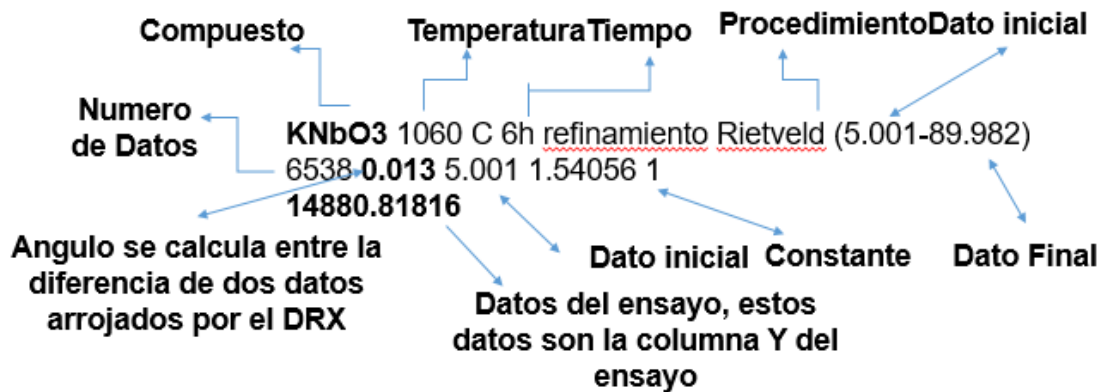
1. En primer lugar, se debe tener el Software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) instalado en el computador. Con este programa se analizan generalmente patrones de difracción y reflexión basados principalmente en el método Rietveld.
2. Una vez instalado el programa se procede a ingresar a la interfaz (Figura 1)



3. Al ingresar a la interfaz, como se muestra en la imagen, se procede a seleccionar la opción en la parte superior izquierda llamada DataFileSet\_x y con esta seleccionada se procede a presionar la opción File y Load Data File.



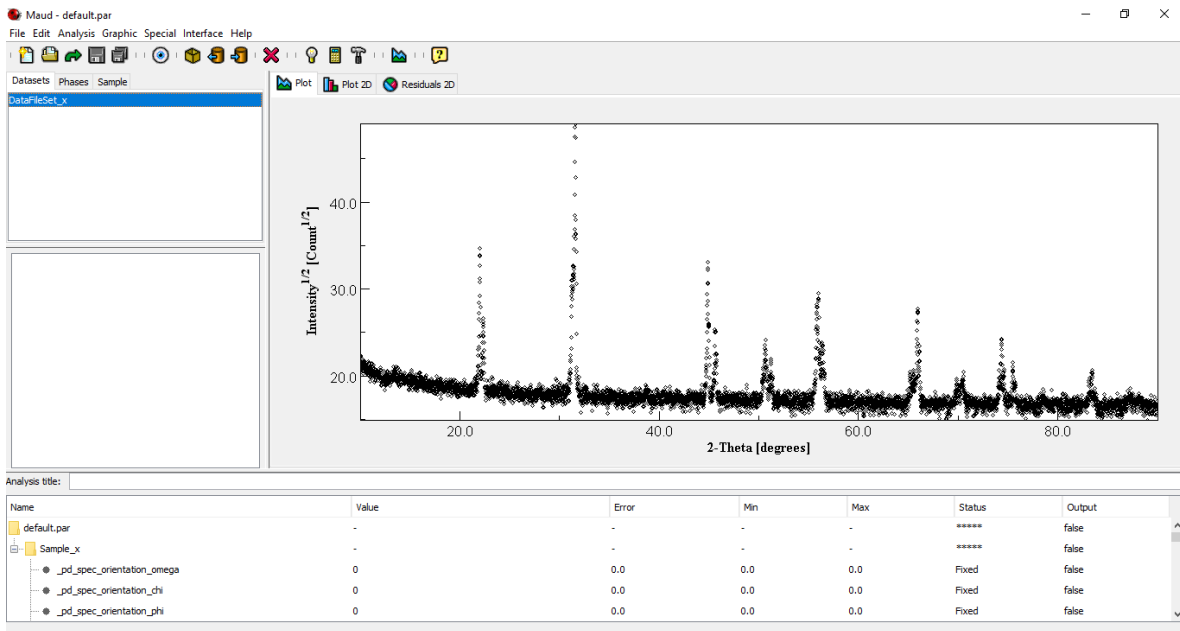
4. Se procede a seleccionar DataFileSet\_x, donde se va realizar la carga del resultado arrojado por el ensayo del DRX.
5. Luego procedemos a cargar el archivo de la herramienta.
6. Para cargar el archivo del ensayo del DRX debemos realizar un documento en block de notas para la interpretación del MAUD, donde debe contar con estas características.



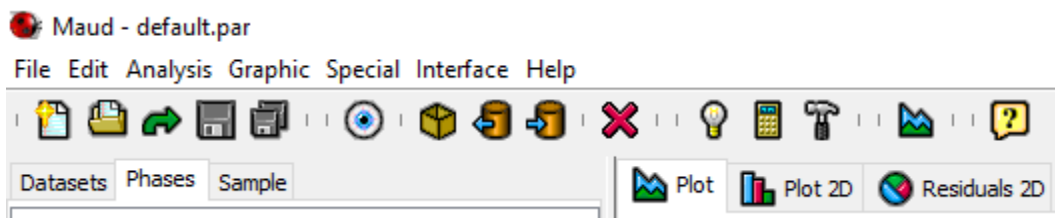
7. Luego de realizar este archivo lo procedemos a guardar de la siguiente manera.



8. Lo cargamos al programa como se muestra en la imagen anterior y tenemos el siguiente resultado.



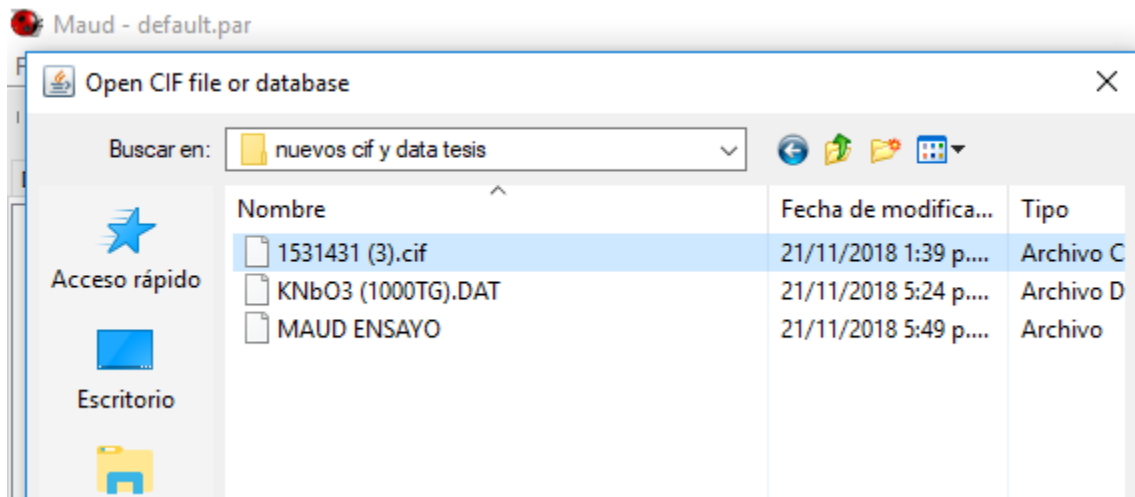
9. En este momento se puede visualizar el compuesto KNbO<sub>3</sub>, a partir de esto vamos a compararlo con una plantilla de KNbO<sub>3</sub> que se encuentra localizada en internet en la página <http://www.crystallography.net/cod/> procedemos a montar la plantilla.



10. Seleccionamos fases y procedemos a cargar la plantilla de la herramienta.



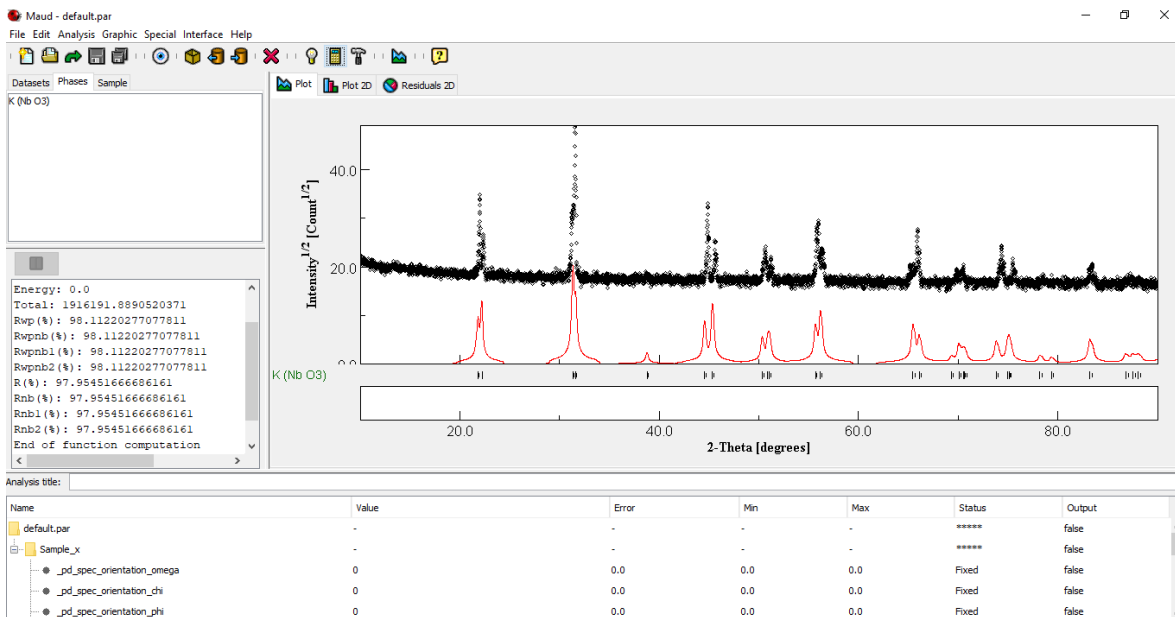
11. Luego procedemos a seleccionar el archivo. cif donde vamos a cargar la plantilla estandarizada del KNbO<sub>3</sub>



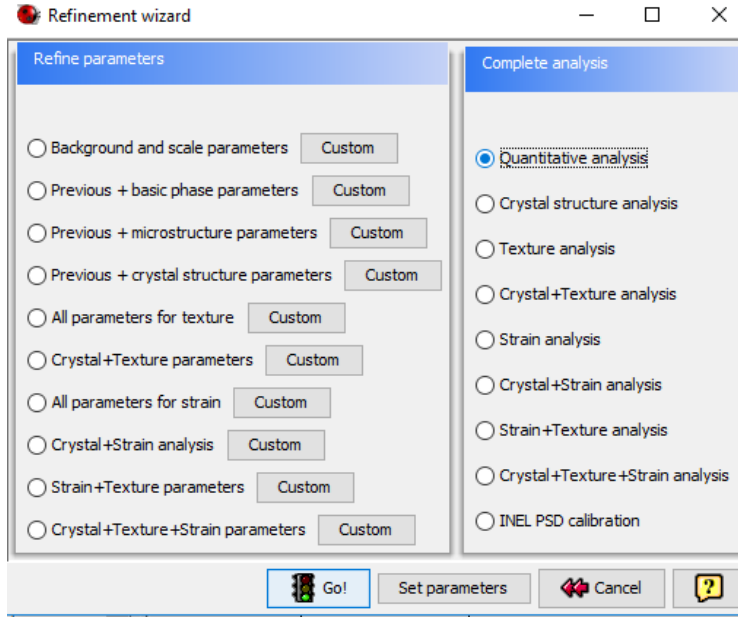
12. Se carga el archivo CIF y seleccionamos la herramienta



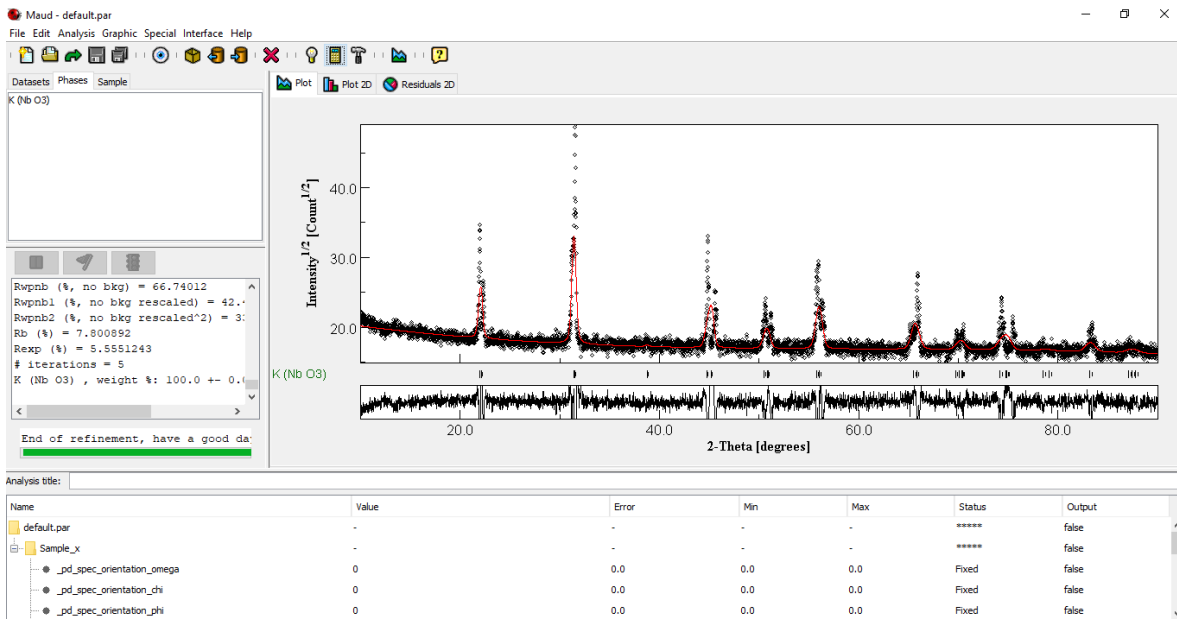
13. La interfaz realiza los cálculos y nos arroja la plantilla del compuesto de la siguiente manera.



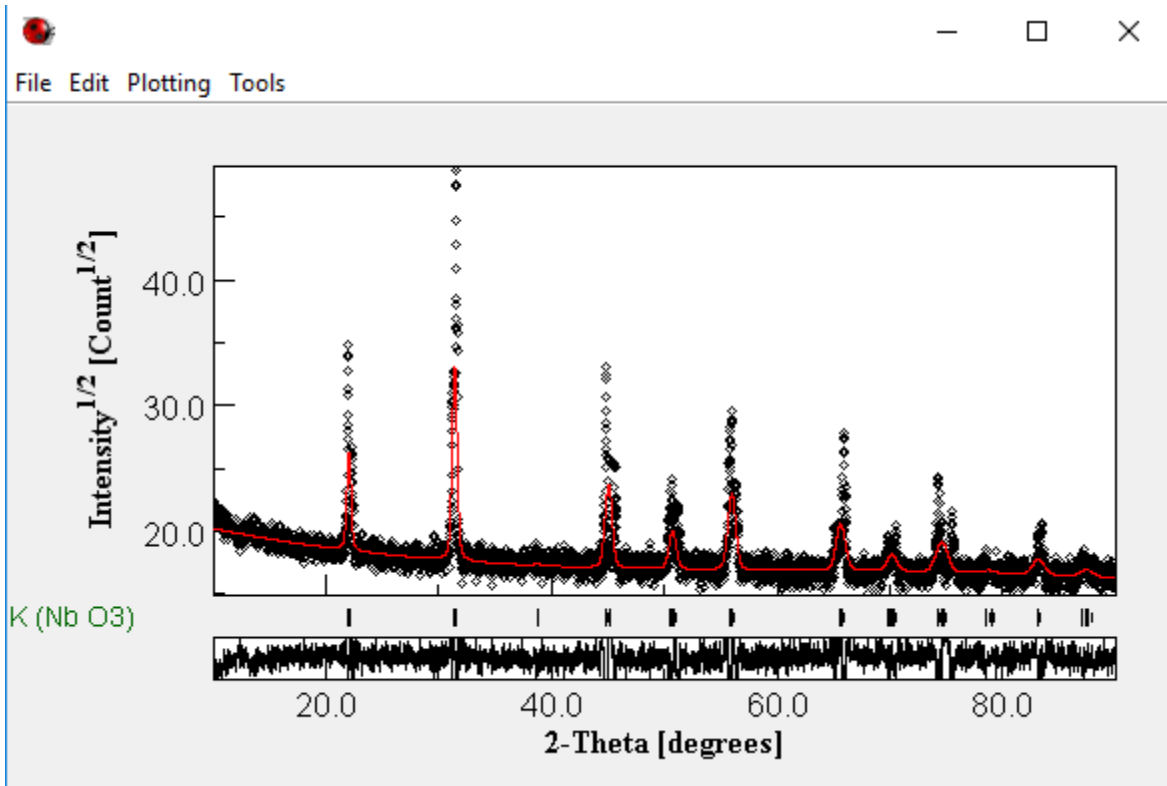
14. Procedemos modificar los parámetros estructurales.



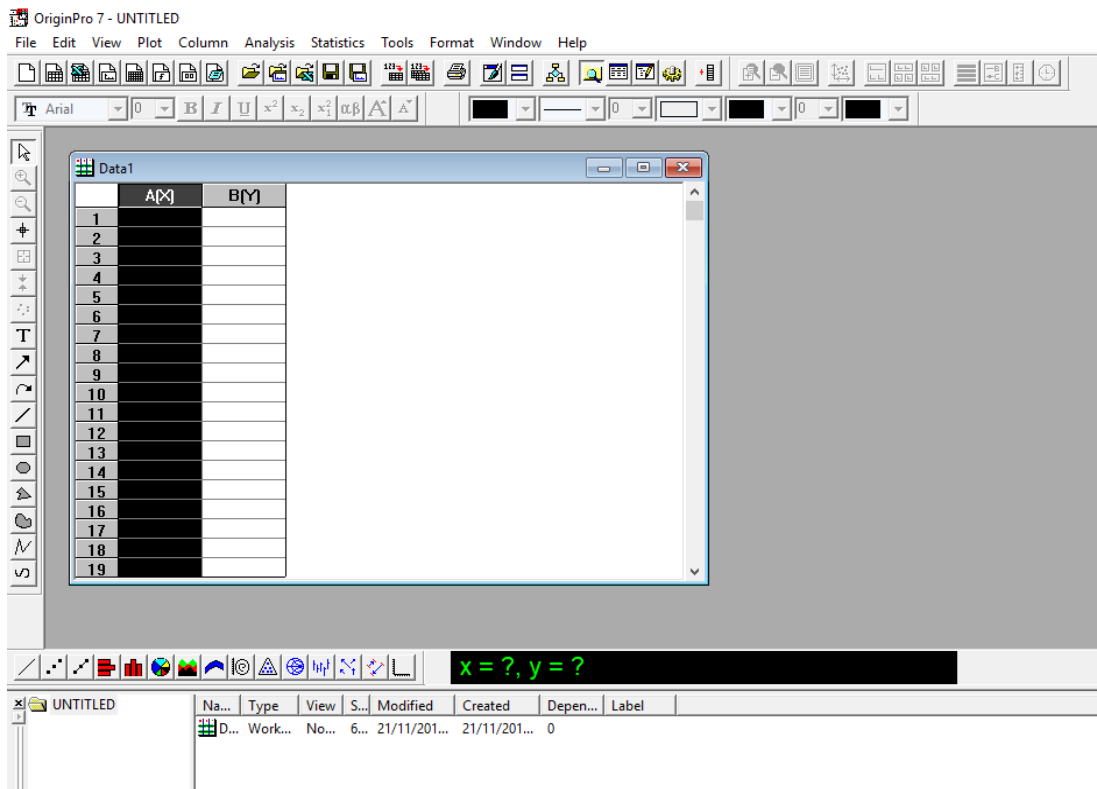
15. Procedemos y obtenemos la comparación de las dos plantillas la arrojada por el ensayo del DRX y la plantilla ya estandarizada.



16. Se realiza un refinamiento mediante el software MAUD y obtenemos



17. Procedemos a realizar un refinamiento en el software ORIGIN PRO7 Cargamos los datos del ensayo en el software mediante la interfaz del programa.



18. Se cargan los datos para un total de datos de 6155, registrados por el software.

The screenshot shows the OriginPro 7 software interface with a data table containing 19 rows and 2 columns, labeled A[X] and B[Y]. The data values are as follows:

	A[X]	B[Y]
1	10,007	459
2	10,02	456
3	10,033	495
4	10,046	447
5	10,059	446
6	10,072	421
7	10,085	491
8	10,098	480
9	10,111	436
10	10,124	461
11	10,137	425
12	10,15	422
13	10,163	441
14	10,176	453
15	10,189	470
16	10,202	479
17	10,215	456
18	10,228	429
19	10,241	440

19. Ejecutamos la herramienta de graficar bajo línea



20. Luego optemos la gráfica.

