

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE (K_xNa_{1-x})NbO₃ (NKN) POR SOL-GEL

A. Fernández Solarte⁽¹⁾, N. Pellegrini⁽¹⁾, A. Frattini⁽²⁾ y O de Sanctis⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Materiales Cerámicos (FCEIyA-UNR-IFIR-CONICET)
Av. Pellegrini 250 (2000) Rosario, ARGENTINA.

(2) Área Física, FCByF, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531 (2000) Rosario, ARGENTINA.

e-mail (Autor de contacto): frattini@fceia.unr.edu.ar

RESUMEN

Se fabricaron películas delgadas ferroeléctricas de composiciones libres de plomo de la familia de perovskitas, (K_xNa_{1-x})NbO₃ (NKN) sobre wafers de Si/SiO₂/TiO_x/Pt, utilizando la técnica sol-gel y empleando como método de deposición *spin-coating* en atmósfera de N₂. Se estudio el efecto de exceso de cationes de Na⁺ y K⁺ mediante técnicas de caracterización DRX, AFM, DTA-TG, en los que se determino que un exceso del 20% mol de ion Na⁺ compensa la estequiometría en este sistema, evitando la aparición de fases secundarias, ricas en óxidos de potasio que aparecen durante la sinterización. En el trabajo además se realiza la sustitución de Na y K por Li en un 6% molar en composiciones estequiométricas estables de NKN. En estos recubrimientos se observó una mejora del ciclo ferroeléctrico, aunque no presento saturación alguna, debido a corrientes de fuga.

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras clave: Sol-gel process, ferroelectric, thin film.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de la elaboración de materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos, que permitan una efectiva sostenibilidad del desarrollo tecnológico-industrial en relación con la protección del medio ambiente, se ha convertido en un tema de gran interés para la comunidad científica, esto ha llevado a profundizar el estudio de nuevos materiales cerámicos libres de plomo, como una alternativa para reemplazar las composiciones tradicionales existentes como el PZT. Por otro lado, los avances alcanzados en el desarrollo de microdispositivos, los cuales están orientados a procesos de integración y miniaturización, especialmente en sistemas micro-electro-mecánicos (MEMS), ha despertado el interés por el crecimiento de películas delgadas ferroeléctricas, así como en las técnicas de obtención de estas.

Entre los materiales ferroeléctricos libres de plomo, el niobato de sodio-potasio, (K_xNa_{1-x})NbO₃ (NKN), está considerado como un candidato promisorio, debido a su alta temperatura de Curie, presenta buenas propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, con valores próximos a los del titanato zirconato de plomo [Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃] (PZT), además de poseer la característica de ser biocompatible [1]. Cerámicos en *bulk* de composición Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃, fabricados por hot – pressing, han sido reportados por otros autores por poseer una alta temperatura de curie (T_c ~ 420°C), una gran respuesta longitudinal piezoeléctrica (d₃₃ ~160 pC/N) y un alto coeficiente de acoplamiento (k_p ~ 45%) [2]. Sin embargo, cuando estos cerámicos son sinterizados mediante procesos térmicos convencionales, se observa una disminución en las propiedades eléctricas (d₃₃ ~ 80 pC/N, k_p ~ 36%)[2], ya que se dificulta obtener cerámicos NKN densos a temperaturas elevadas de sinterización. Por lo tanto, el uso de temperaturas elevadas en este tipo de sistemas no es adecuado. En el crecimiento de películas ferroeléctricas de NKN, los procesos de sinterización son mucho más complicados, precisamente por la alta volatilidad de los cationes de sodio y potasio. Se han reportado pérdidas significantes de estos cationes por técnicas de depósito sputtering, laser pulsado y sol- gel [3,4]. Además, ligeros cambios en la estequiometría dan como resultado la generación de fases secundarias. En el presente trabajo se estudiaron películas delgadas de composiciones libres de plomo de la familia perovskitas (K_xNa_{1-x})NbO₃ (NKN), depositadas sobre sustratos de Si/SiO₂/TiO_x/Pt utilizando una técnica de sol-gel modificada o CSD (chemical solution deposition), a partir de

una solución de precursores principalmente metalorgánicos. Para la deposición se utilizó la técnica de spin-coating con control de atmósfera.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La composición estequiométrica que se estudio de la familia NKN fue: $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$. Inicialmente se preparó una solución de etóxido de Nb ($\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$ 99,95 % - Aldrich) en etanol y acetoin (3- hidroxibutanona) como agente quelante con una relación $[\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]/[\text{Acetoin}] = 1/4$. Por otro lado se preparó una solución de etóxido de K ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$; 24 % P/P en etanol, Aldrich) y etóxido de Na ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ 21% P/P en etanol – Aldrich) en etanol. Luego a esta solución y bajo continua agitación se agregó la solución de Nb, llevando la solución final a una concentración 0.125 M en NKN. Finalmente se adicionó una cantidad de agua tal que $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{NKN}] = 2$. De igual forma se procedió en la obtención de soluciones con composiciones de $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$, las cuales tienen como dopaje pequeñas cantidades de litio, elaboradas a partir del etóxido de Li ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$, 1.0 M solución en etanol - Aldrich), en este trabajo haremos referencia específicamente a composiciones $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$.

Las soluciones precursoras se depositaron sobre distintos sustratos: vidrio de SiO_2 (cuarzo), wafers de Si cristalino (100) y wafers de $\text{Si/SiO}_2/\text{TiO}_x/\text{Pt}$. El método de deposición fue *spin-coating* (a 3000 rpm durante 30 segundos) en un proceso multicapas dentro de una campana de aire limpio y bajo atmósfera de N_2 . Cada monocapa fue tratada térmicamente a 200 °C durante 7 minutos, luego se trataron a 400 °C durante 10 minutos, para eliminar orgánicos y por último una sinterización final a 600°C en horno común. Adicionalmente algunas muestras recibieron tratamientos térmicos posteriores de: 600, 650, 700, 750 y 800°C durante 5 minutos. Una vez sinterizados los recubrimientos, se procedió con la caracterización óptica, para determinar el espesor de las películas obtenidas sobre los sustratos de SiO_2 (cuarzo), mediante espectroscopía Uv-visible. Se tomaron imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) de las películas depositadas sobre los sustratos $\text{Si/SiO}_2/\text{TiO}_x/\text{Pt}$, con el objetivo de ver la topografía, determinar tamaños de grano y medir los espesores de las mismas, con un equipo marca Nanotec Electrónica, en modo contacto y utilizando una punta de SiN. Se determinó la estructura cristalina de las películas, mediante un difractómetro de rayos X marca X'Pert Phillips Pro MPD trabajando a bajo ángulo (GIXRD “grazing incidence”, $\omega=2^\circ$) con radiación de $\text{CuK}\alpha$ (1.5405 Å). El paso usado fue de $2\theta = 0.02^\circ$ y a 1s/paso. Para la caracterización ferroeléctrica, se construyeron capacitores, depositando sobre las películas contactos de Au de 0.6 mm de diámetro, a través de una máscara por sputtering. Los ciclos de histéresis ferroeléctrica se midieron utilizando un circuito Sawyer-Tower con una señal de 50 Hz.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinó el espesor de películas fabricadas a partir de una solución NKN de concentración 0.125M y sinterizadas a 600°C, empleando de forma comparativa la técnica interferométrica de película delgada a través del método de Swanepoel [5] y de AFM mediante la fabricación de un escalón en las películas depositadas sobre Si. Con la técnica interferométrica, el espectro UV-Vis de una muestra NKN de 4 capas depositadas sobre vidrio de SiO_2 , mostró bandas de interferencia por película delgada a partir de las cuales se determinó un espesor de $280\pm 30\text{nm}$. Comparativamente, el perfil topográfico determinado por la técnica de AFM de una película monocapa de igual composición, en donde se observó que el mismo es aproximadamente cuatro veces menor, $80\pm 10\text{ nm}$, que el determinado por interferometría para la película de cuatro capas. Por lo tanto a partir de estos resultados verificamos la validez de ambos métodos para la determinación del espesor por alguno de ellos.

En la **Figura 1**, se observan los espectros de difracción de rayos X de las películas con composición estequiométrica NKN, ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$) en función de la temperatura de sinterización. Los primeros estudios de películas delgadas de composición estequiométrica $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, **Figura 1(a)**, evidenció la volatilidad de los componentes alcalinos con la temperatura en el proceso de sinterización. Por lo tanto con el objetivo de establecer y estudiar el comportamiento de las películas en función de variar el contenido de los componentes alcalinos (Na y K), se fabricaron películas con distintos excesos de los mismos. Las composiciones estudiadas son las que se muestran en la **Tabla 1**:

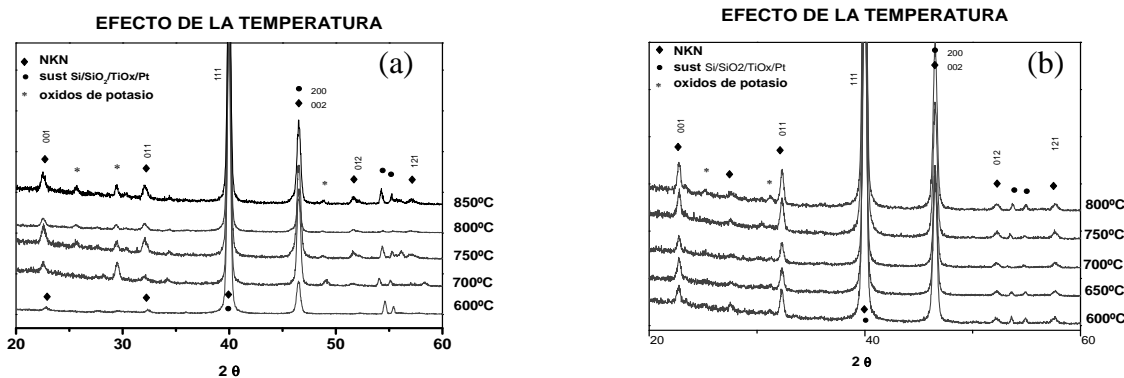
Tabla 1: Composiciones de las muestras

MUESTRA	EXCESO DE Na (%)	EXCESO DE K (%)
N0K0N	0	0
NK15N	0	15
N10KN	10	0
N20KN	20	0

En la **Figura 1(a)**, se observa la presencia de fase perovskita de N0K0N a partir de los 600 °C, y que continúa presente para mayores temperaturas de sinterización. La intensidad de algunos picos de esta fase aumentó con el incremento de la temperatura de sinterización, aunque no de manera significativa. Además, se observó una pequeña fracción de fases espurias atribuibles a óxidos de potasio y debida a la volatilización de uno de los cationes durante el proceso de sinterización. Lo que incentivó a realizar estudios en función de diferentes dopajes de cationes alcalinos indicados en la **Tabla 1**.

En la **Figuras 1(b) y 1(c)**, se muestran los espectros de DRX de las muestras N10KN (10% de exceso de Na) y N20KN (20% de exceso de Na), respectivamente. En ambas composiciones, los difractogramas revelan un aumento en la intensidad de los picos de la estructura perovskita NKN esperada y una disminución de las fases espurias. En la composición más rica en Na, estas son eliminadas completamente. Esto explica cómo la volatilización del sodio, por ser el catión más pequeño, da lugar a que se generen fases ricas en óxidos de potasio, $K_2Nb_8O_{21}$ [3,7]. Además en la composición N20KN, se ve que los espectros permanecen estables con la temperatura, indicando haberse alcanzado una fase perovskita estable a tan solo 600°C. Por último al analizar la muestra NK15N (15% de exceso de K), una notable disminución en la intensidad de los picos de la fase perovskita NKN y un aumento marcado en la intensidad de la señal para las fases espurias fue detectado, atribuibles a fases ricas en óxidos de potasio y con defecto de sodio, **Figura 1(d)**. Esto refuerza la hipótesis de pérdida de cationes de Na^+ , muy marcada durante la sinterización de las películas. Finalmente en todos los espectros de DRX, se indica la presencia de los picos asociados al Pt, originarios del sustrato en su capa más superficial, que a pesar del bajo ángulo de incidencia del haz, son detectados igualmente.

Por otro lado, los films N20KN poseen una estructura cristalina, en la que posiblemente coexistan las fases ortorrómbica y tetragonal de la estructura perovskita [6]. Igualmente, se realizó un tratamiento térmico similar al de los films a los polvos de esta composición obtenidos a partir de las soluciones precursoras. Los espectros de DRX de estos, describieron una estructura similar al de los recubrimientos y en los que se pudo vislumbrar mejor la coexistencia de estas dos fases (no mostrado aquí). Dicha coexistencia se manifiesta de forma mas clara en los picos de DRX localizados entre 44–47 ° (2θ).



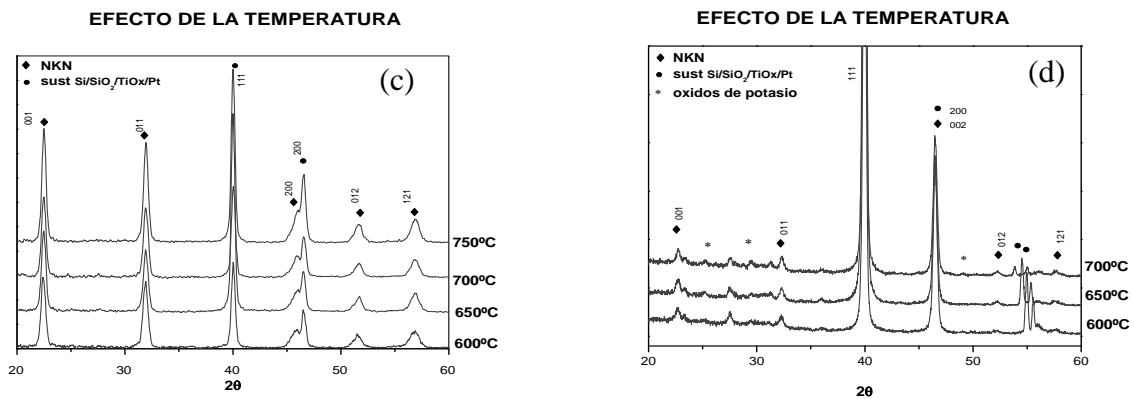


Figura 1. DRX en función de la temperatura de sinterización de muestras NKN de 3 capas depositadas sobre sustratos de Si/SiO₂/TiO_x/Pt, (a) composición N0K0N, (b) composición N10KN (c) composición N20KN y (d) composición NK15N

La evolución de la topografía de muestras de composición N0K0N, N10KN Y N20KN depositadas sobre sustratos de Si/SiO₂/TiO_x/Pt a la temperatura de sinterización de 600°C, fue observada mediante la técnica de AFM, **Figura 2**.

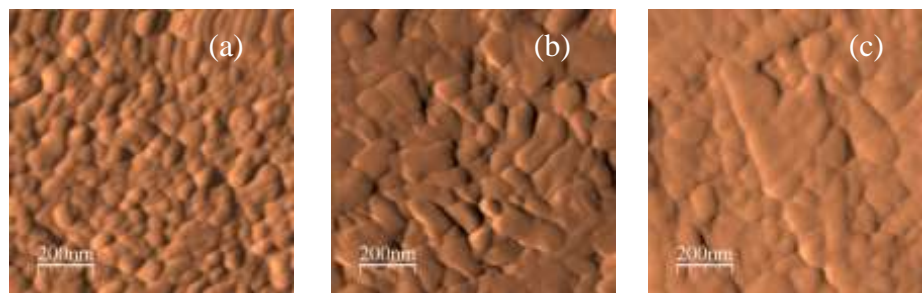


Figura 2. Imágenes de recubrimientos tratados a 600°C (a) composición N0K0N sin exceso de cationes (Na,K), (b) composición N10KN (c) composición N20KN

Mediante esta técnica, se observó que las películas de concentración N0K0N tratados a 600°C constan de pequeños granos uniformes (70-100nm), **Figura 2(a)**, indicio de la existencia de fase perovskita únicamente. En general, se evidenció la formación de granos cristalinos para las 3 composiciones y el tamaño de los mismos aumento con el exceso de sodio, desde unos 75 nm para N10KN hasta 170 nm para N20KN aproximadamente, **Figuras 2(b) y 2(c)**, respectivamente. Se observó una diferencia notoria para temperaturas más elevadas en los films de N0K0N, pues además se presenta segregación de fase secundaria, **Figura 3(a)**, posiblemente de estructuras ricas en potasio, debido a la volatilización Na⁺.

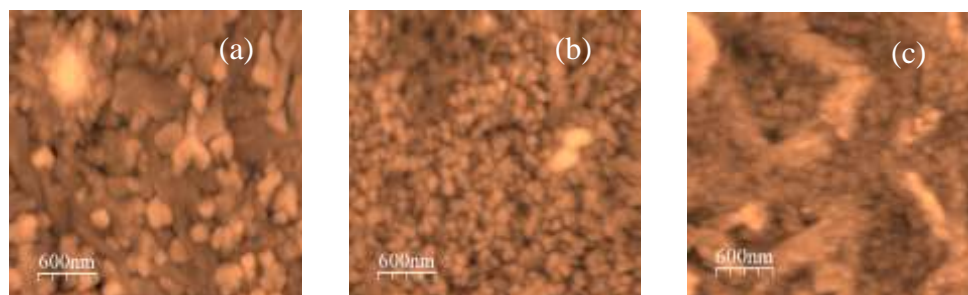


Figura 3. Imágenes de recubrimientos tratados a 700°C (a) composición NKN sin exceso de cationes (Na,K), (b) composición N10KN (c) composición N20KN

Estos resultados son coherentes con los obtenidos por DRX, donde se veía cristalización a partir de los 600°C y la aparición minoritaria de fase secundaria $K_2Nb_8O_{21}$ [3,7] con el aumento de la temperatura. Esta fase secundaria, no fue evidente en los recubrimientos con un 10% y 20 % de exceso de sodio, N10KN y N20KN, por el contrario presentaron una distribución de grano uniforme independientemente de la temperatura de sinterización, **Figuras 3(b) y 3(c)**.

En la **Figura 4**, se observa la rugosidad en las imágenes 3D y su correspondiente imagen morfológica (imagen lateral superior), además un zoom donde se aprecia el tamaño de grano (imagen lateral inferior), de los recubrimientos con un 20% de exceso de sodio, N20KN, tratados a distintas temperaturas.

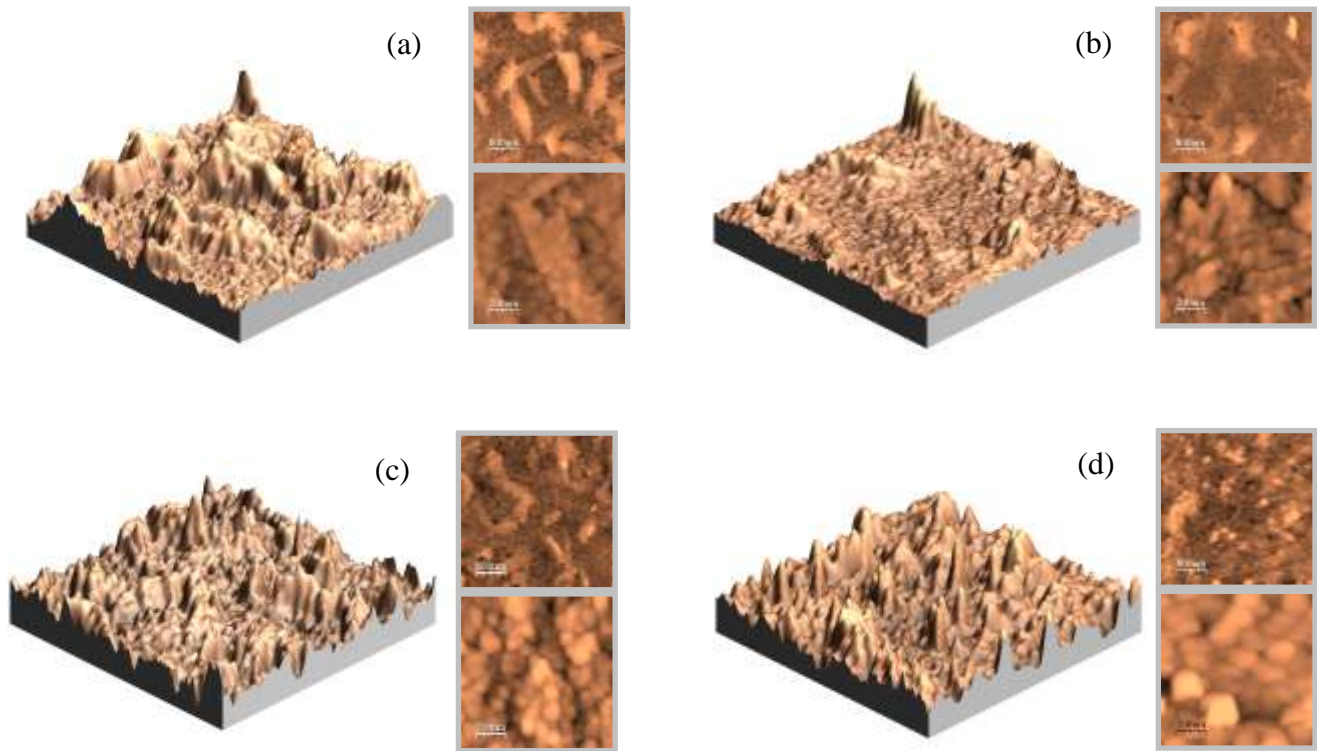


Figura 4. Imágenes de recubrimientos tratados con composición N20KN (a) A 600°C, (b) 650°C (c) 700°C y (d) 750°C

La imagen de la morfología del film a 600°C, **Figura 4(a)**, muestra que las superficies de las películas consisten de una estructura de pequeños granos, que se encuentran entre 60-100 nm y de granos mas grandes de forma alargada ($1 \times 0,5 \mu^2$ aprox.), que han crecido a expensas de esa distribución de pequeños granos. Al elevar la temperatura a 650°C ó 700°C, **Figura 4(b) y 4(c)**, respectivamente, los granos alargados empiezan a unirse para dar inicio a la formación de otros granos de mayor dimensión ($1,2 \times 1,1 \mu^2$), solo que a 700°C se observa una consolidación del grano de mayor dimensión. Diferencia notable hay, si el film es tratado a 750°C, **Figura 4(d)**, pues los pequeños granos existentes dentro de los mas grandes vislumbrados a 600°C se desagregan, favoreciendo el crecimiento del grano individual (90-120nm), dando un aspecto en la distribución de tamaño de grano mas uniforme.

Paralelamente a las caracterizaciones de DRX y AFM, se realizaron estudios de DTA-TG en un rango de temperatura de 25 a 800°C, **Figura 5**, de los polvos obtenidos a partir de las soluciones precursoras de las diferentes composiciones NKN secados previamente a temperatura ambiente. Los termogramas de los polvos en general, mostraron un decrecimiento de peso desde temperatura ambiente hasta los 600°C, con pendiente variable. Esta pérdida total de peso de dichos polvos está estimada en un 50 a 60%, la cual sucedió antes de los 600°C. Mientras, las curvas de DTA mostraron un pico endotérmico a los 73°C, debido a la evaporación de agua contenida en los polvos [8]. Además, dos picos exotérmicos a los 220 °C y a los 390°C atribuibles a distintos fenómenos de descomposición de compuestos orgánicos, fueron registrados en todas las composiciones.

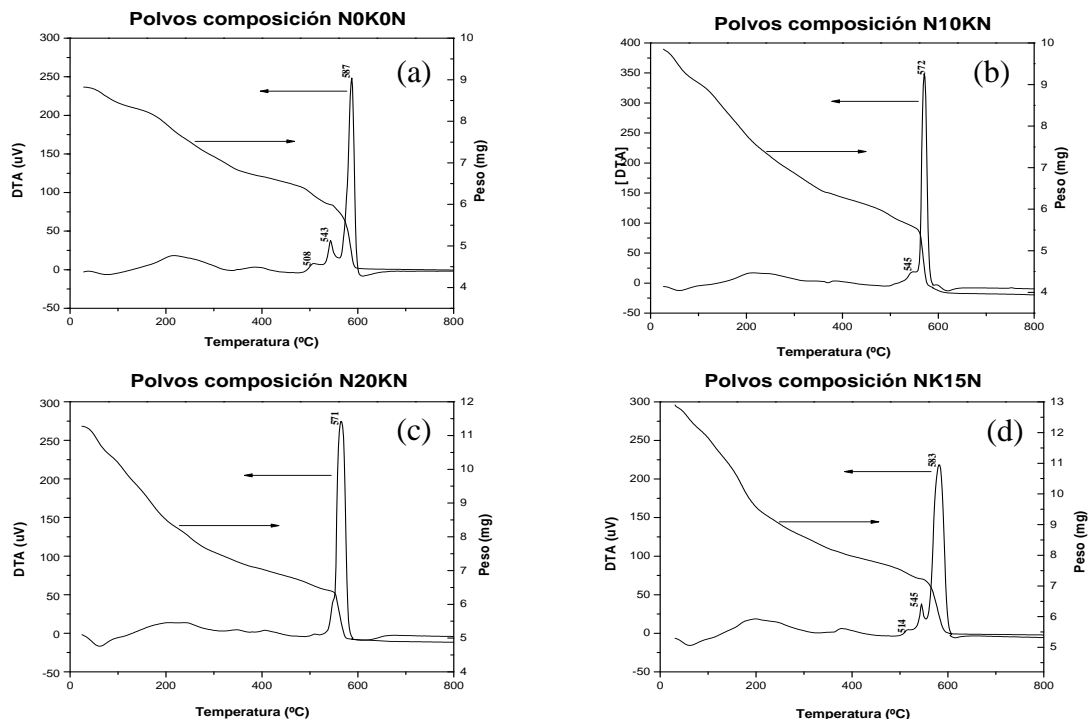


Figura 5. Curvas de ATD-TG de los polvos precursores de: (a) N0K0N, (b) NK15N, (c) N10KN y (d) N20KN

En la **Figura 5(a)**, se muestra la presencia de dos picos exotérmicos en los polvos de composición N0K0N, ubicados a temperaturas de 508 y 543°C, que coinciden con cambios en la pendiente registrados en el termograma. Estos picos fueron desapareciendo con una mayor concentración adicional de sodio, como se muestra en las composiciones N10KN y N20KN, **Figuras 5(b) y 5(c)** respectivamente, ya que en los polvos N10KN, se observó un solo pico de estos dos a 545°C y el cual desapareció en los polvos N20KN. Evidenciando que la desaparición de estos dos picos, está directamente relacionada con el exceso del catión Na^+ . Por otro lado, polvos de composición NK15N, **Figura 5(d)**, reveló la presencia de dos picos similares al de composición N0K0N, ubicados aproximadamente en la misma zona, 514 y 545 °C, esto pone de manifiesto la similitud existente entre las dos composiciones, ya que la composición N0K0N posiblemente presente un alto contenido de volatilización de cationes Na^+ , dando como resultado un sistema más rico en cationes K^+ , tal como en el sistema NK15N. Posiblemente estos dos picos anteriormente mencionados se puedan atribuir a fases espurias ricas en óxidos de potasio. Esto afirmaría los resultados obtenidos en los recubrimientos, mediante las otras técnicas anteriormente mencionadas, indicando que el ión volatilizado durante la sinterización es el Na^+ . Por último el pico más alto registrado en los polvos de N0K0N a 587°C y la pérdida de peso que acontece en el rango de dicho pico, fue asociado a la combustión residual de carbono y a la cristalización completa de la fase perovskita NKN. Por otro lado, un corrimiento hacia temperaturas menores a mayor concentración adicional de sodio fue registrado, hasta llegar a 571°C para la concentración más rica en sodio N20KN. A partir de este último pico exotérmico no se observaron nuevos fenómenos calorimétricos.

Una vez definida la composición N20KN, como la composición óptima, debido a la estabilidad que presenta con la temperatura, además de mantener una buena cristalinidad de la fase perovskita, se procedió a dopar dicha composición con un 6% de iones Li^+ , $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ (denominada N20KL6N), las razones de su elección son las siguientes: las sustituciones de Li^+ disminuye la temperatura de sinterización, incrementa la temperatura de Curie y desplazan a menores temperaturas la transición ortorrómbica-tetragonal, además de estabilizar la fase tetragonal [10].

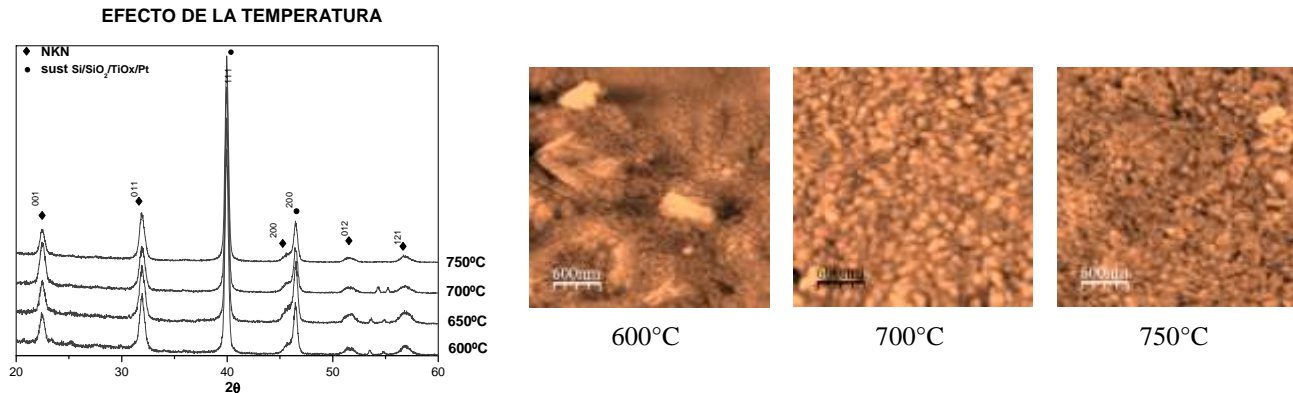


Figura 6. DRX de películas N20KL6N (4 capas), depositadas sobre sustratos de Si/SiO₂/TiO_x/Pt y tratadas térmicamente a 600, 650, 700 y 750°C y sus correspondientes imágenes morfológicas.

En la **Figura 6**, se observa los DRX de las películas delgadas de composición N20KNL6, sinterizadas a diferentes temperaturas, la presencia de fase perovskita fue evidente en todas las muestras, además no se vislumbró fase secundaria en ninguna de ellas. De esto se deduce que hubo una completa difusión del catión Li⁺ dentro de la estructura N20KN, dando a lugar a pequeños cambios en la estructura, que puedan favorecer las propiedades eléctricas. Simultáneamente, se muestra la morfología de dichos recubrimientos, en donde se observa similitud en la muestra tratada a 600°C con la del sistema N20KN, **Figura 4(a)**. A esta temperatura los pequeños granos que se encuentran dentro de los más grandes se desagregaron mas rápidamente con el aumento de la temperatura, inhibiendo el crecimiento de los granos más grandes, posiblemente esto se deba al dopaje de Li⁺. Además, en general se observó un aumento en el tamaño de grano con el aumento de la temperatura.

Se observó una diferencia notable en las propiedades ferroeléctricas de las películas de composiciones N20KN y N20KNL6 tratadas térmicamente a 600°C, **Figura 7(a) y 7(b)**, respectivamente. Los ciclos de histéresis ferroeléctricos (P-E), obtenidos a temperatura ambiente, exhiben una forma ancha, redonda y con una cierta inclinación, indicando la probable existencia de corrientes de fuga. Trabajos realizados por otros autores en películas delgadas de NKN sin excesos de cationes, han revelado propiedades ferroeléctricas bajas, con altas corrientes de fuga, causados básicamente por la volatilización de iones alcalinos [9]. El exceso de iones alcalinos utilizados para compensar la pérdida de iones durante la sinterización, en nuestro caso 20% de Na⁺, optimiza la composición a nivel estructural pero no es suficiente para optimizar las propiedades ferroeléctricas, lo cual requerirá de más estudios [9]. Particularmente, no fue posible saturar adecuadamente las muestras, pues a campos eléctricos mayores a 100 kV/cm en la muestra de composición N20KN, el ciclo de histéresis se deforma en una de sus puntas hasta perder toda la histéresis, análogamente sucedió en la muestra de composición N20KNL6 a un campo mayor a 30 kV/cm, solo que el ciclo se abre en uno de sus lados, no permitiendo la saturación del mismo. Sin embargo, a pesar de no haber llegado al punto de saturación de las muestras, se observó una mejora notable en la ferróelectricidad en las muestras que contienen Li⁺. Las imágenes aquí obtenidas muestran la máxima ferróelectricidad alcanzada antes de deformarse los ciclos de histéresis, donde se obtuvo el máximo valor posible alcanzado de polarización en presencia del campo externo, de 20.23 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y de 47 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, para las muestras N20KN y N20KNL6, respectivamente. Además, retuvieron una fracción de la polarización inducida al eliminar el campo eléctrico de $\sim 11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 17.68 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, y un campo necesario para conmutar la polarización de $\sim 47 \text{ kV}/\text{cm}$ y $\sim 11 \text{ kV}/\text{cm}$, para N20KN y N20KNL6, respectivamente. Estos resultados promisorios nos dan la pauta para seguir explorando los niveles óptimos de dopaje con Li⁺ necesarios para mejorar aún más las propiedades ferroléctricas como las propiedades piezoeléctricas de estos films. En definitiva el estudio de las distintas variantes de composiciones en zonas próximas a los bordes de fases morfotrópicos (ortorrómbico-tetragonal) sobre las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de los materiales desarrollados sirven para lograr el objetivo final que es la obtención de nuevos materiales libres de Pb con propiedades piezoeléctricas comparables o aun superiores a los del mercado.

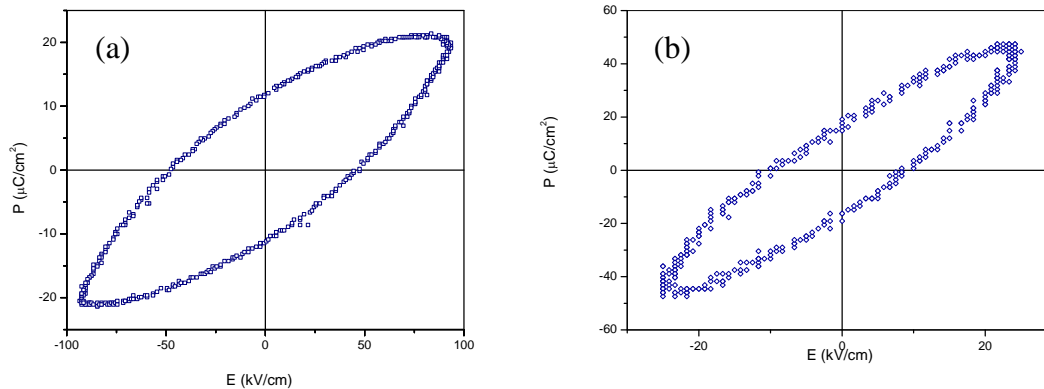


Figura 7. Ciclos de histéresis de películas (800 nm) tratadas a 600°C de las composiciones: (a) N20KN y (b) N20KNL6

4. CONCLUSIONES

Las volatilizaciones de cationes de sodio y potasio en las familias $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ (NKN), en general, es uno de los problemas más detectados en este tipo de sistemas, lo que conlleva al estudio de exceso de cationes en el sitio A para estas perovskitas. Más específicamente, el estudio de la evolución de cerámicos de composición $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$, con la concentración de dopaje de los cationes (sodio, potasio) por las técnicas de DRX y DTA-TG, además de confirmar la existencia de fase perovskita en todas las composiciones, permitieron revelar que la adición en exceso de Na^+ , es necesaria para compensar la estequiometría en este sistema y eliminar fases secundarias que aparecen durante la sinterización. En nuestro caso un 20% molar de Na^+ en exceso contribuye a un mejor comportamiento, en cuanto a la estructura y temperatura de sinterización. Sin embargo, a pesar de haber optimizado el sistema a nivel estructural, no se pudo obtener saturación de los ciclos de histéresis de las películas de composiciones N20KN y N20KNL6. Aun así se evidenciaron mejores características ferroeléctricas en el sistema que contiene Li^+ , siendo un candidato promisorio como dopante, para la mejora de las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas en este tipo de sistemas.

REFERENCIAS

1. T. Erikson et al., "Patent Application Publication", US2009/0177049 A1, Jul. 9, 2009, p 1-9.
2. Y. Guo et al., "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3) - LiNbO_3$ ceramics", Applied Physics Letters, Vol. 85 (2004), p. 4121 – 4123.
3. C.R. Cho and A. Grishin, "Background oxygen effects on pulsed laser deposited $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ films: From superparaelectric state to ferroelectricity", Applied Physics Letters, Vol. 87, No 9 (2000), p. 4439 – 4448.
4. F. Lai and J-F Li, "Sol- gel processing of lead-free $(Na, K)NbO_3$ ferroelectric films", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 42 (2007), p. 287 – 292.
5. R. Swanepoel, Journal of Physics. E, **16**, (1983) 1214-1222
6. J.G. Fisher et al., "Structural changes in potassium sodium niobate ceramics sintered in different atmospheres", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 479 (2009), p. 467 – 472.
7. H. Li, "Sodium Potassium Niobate-based Lead-free Piezoelectric Ceramics: Bulk and Freestanding Thick Films", Thesis, Drexel University, Junio (2008).
8. K.Tanaka et al., "Fabrication of highly oriented lead-free $(Na, K)NbO_3$ thin films at low temperature by Sol-Gel process", Journal of Crystal Growth, Vol. 294 (2006), p. 209-213.
9. C. W. Ahn et al., "Enhanced ferroelectric properties of $LiNbO_3$ substituted $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ leadfree thin films grown by chemical solution deposition", Applied Physics Letters, Vol 93, 212905 (2008).
10. X.K. Niu et al., "Crystalline structural phase boundaries in $(K, Na, Li) NbO_3$ ceramics", Solid State Communications, Vol. 46, (2008), p. 395-398.