

MORFOLOGÍA DEL GRANO EN PIEZOCERAMICAS $KNNLiLaTa_{0.1}$ OBTENIDAS MEDIANTE EL PRECURSOR $NaNbO_3$

GRAIN MORPHOLOGY IN $KNNLiLaTa_{0.1}$ PIEZOCERAMICS OBTAINED BY $NaNbO_3$ PRECURSOR

J.F. REBELLÓN-WATSON^{a†}, R. LÓPEZ-NODA^a, J. FUENTES^b, J. PORTELLES^{a,b}

a) Instituto de Cibernética, Matemática y Física, La Habana, Cuba; julia@icimaf.cu

b) Facultad de Física, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba

† autor para la correspondencia

Recibido 9/03/2020; Aceptado 10/07/2020

PACS: Sodium Niobate (Niobato de sodio), 77.84.-s; Topochemical Reaction (Reacción topoquímica), 61.05.cp; XRD, EDS, SEM, 68.37.Hk

En la actualidad, la mayor parte de las producciones de dispositivos industriales que contienen materiales piezoeléctricos utilizan el compuesto titanato zirconato de plomo (PZT) por sus altos valores de permitividad dieléctrica y eficiencia electromecánica. Sin embargo, por sus altos contenidos de plomo, varios convenios europeos sobre la protección de la salud y del medio ambiente, incluyen al PZT en la lista de sustancias nocivas que no deben emplearse en dispositivos electrónicos.

En el año 2004, Saito y colaboradores obtuvieron una piezocerámica libre de plomo tipo $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN), dopada con litio, tantalio y antimonio, con propiedades dieléctricas y piezoeléctricas comparables a las del PZT [1]. Dicho estudio plantea que las propiedades del KNN mejoran si se parte de la utilización del precursor neobato de sodio ($NaNbO_3$). Este se obtiene a partir de una reacción topoquímica entre el $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ ($BiNN5$) y el Na_2CO_3 .

Este método presenta como resultado en el precursor obtenido, granos con una morfología en forma de placas delgadas y una estructura tipo $BiNN5$, donde los cationes Na^{+1} sustituyen a los de Bi^{+1} conservando su estructura original, como se observa en la Fig. 1.

Basándose en el método utilizado por Saito y colaboradores, se han realizado estudios acerca del comportamiento dieléctrico del KNN, variando el tipo de dopante y las concentraciones de los mismos [2–4].

En este trabajo se realiza el estudio de DRX (Difracción de Rayos X) y de SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) para la morfología del precursor $NaNbO_3$ y del sistema KNN dopado. También se establece la correlación que existe entre las propiedades microestructurales de este precursor con las propiedades del $KNNLiLaTa_{0.1}$. En la Fig. 2 se muestra la estructura cristalina teórica de este sistema realizadas en el software Vesta [5].

El sistema $NaNbO_3$ se obtuvo por el método de sales fundidas [6], a partir de una reacción topoquímica entre $BiNN5$ y Na_2CO_3 a $950^\circ C$, usando $NaCl$ como fundente. Posteriormente, se realizaron reiteradas lavadas a la muestra

$NaNbO_3$ para eliminar el bismuto en el sistema.

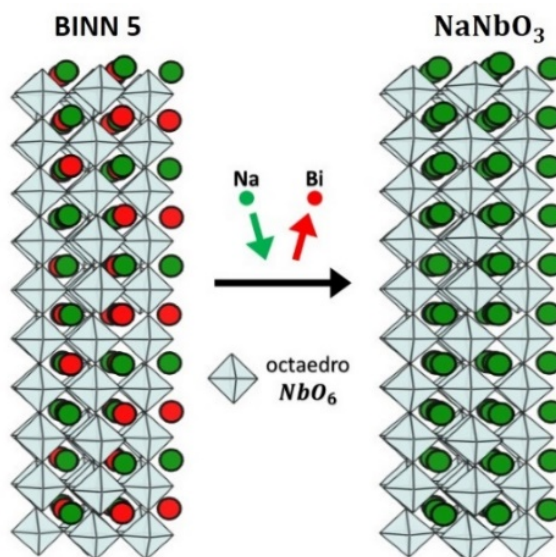


Figura 1. Esquema de la reacción topoquímica entre el $BiNN5$ y el Na_2CO_3 formándose $NaNbO_3$. Las figuras fueron realizadas en el software Vesta [5].

El sistema $KNNLiLaTa_{0.1}$ fue sinterizado a partir del precursor $NaNbO_3$ obtenido y los siguientes carbonatos y óxidos: K_2CO_3 , La_2O_3 , Li_2O_3 y Ta_2O_5 . Los polvos fueron calcinados a $800^\circ C$ y sinterizados durante dos horas a $1200^\circ C$ en una atmósfera controlada a través de crisoles sellados.

La difracción de Rayos X (DRX) de ambas muestras, se realizó en un difractómetro de polvos Philips X'pert en configuración de Bragg-Brentano, con radiación de $Cu-K\alpha_1$ y $Cu-K\alpha_2$. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, en un intervalo angular entre 10° y 90° con paso $0.02^\circ C$, a 30 kV y 16 mA.

La Espectrometría de Energía Dispersada (EDS, por sus siglas en inglés) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se realizaron en un microscopio JEOL JSM 5300 a temperatura ambiente.

Se determinó el factor de tolerancia de los compuestos $BiNN5$, $NaNbO_3$, y $KNNLiLaTa_{0.1}$ para determinar la estabilidad en la

estructura cristalina de los sistemas anteriores mencionados [7]. Los valores obtenidos fueron de 0.83, 0.79 y 0.81 respectivamente. Esto implica que las perovskitas tienen estructuras estables, por lo que la sustitución de cationes Bi^{+1} por Na^{+1} en reacción topoquímica puede llevarse a cabo, así como el sistema KNN dopado con litio, lantano y tantalio.

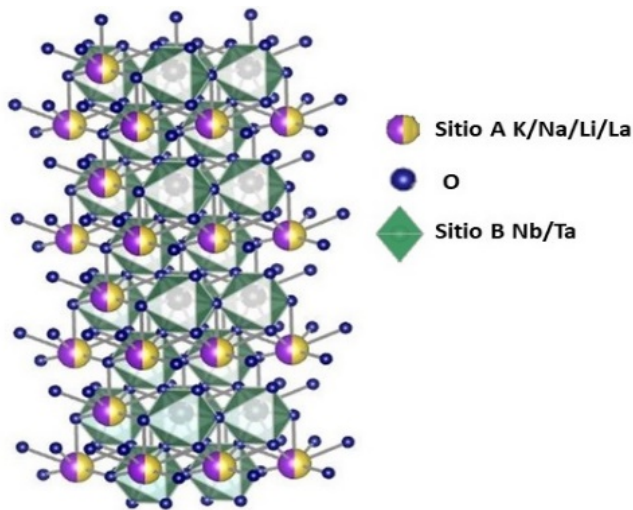


Figura 2. Representación de la estructura cristalina del $KNNLiLaTa_{0.1}$. La figura fue realizada en el software Vesta [5].

En la Fig. 3 se muestran los patrones de difracción de rayos X del compuesto obtenido por reacción topoquímica, en diferentes etapas del proceso de lavado. En la Fig. 3a se muestra el sistema antes de ser lavado, observándose la fase $NaNbO_3$ (marcada con asterisco) y una segunda fase espuria de Bi metálico (marcada con círculo). En la Fig. 3b se observa el patrón asociado a una etapa intermedia del proceso de lavado, apreciándose una disminución de la intensidad de los picos asociados a la fase de Bi , lo que sugiere una disminución en su concentración, manteniéndose la presencia de $NaNbO_3$. En la Fig. 3c se observa el estadio final del sistema, después de sucesivas lavadas, donde se aprecian solo reflexiones asociadas a la fase $NaNbO_3$. Los procesos de múltiples lavadas aseguran la eliminación de la fase de Bi metálico no deseada en el precursor.

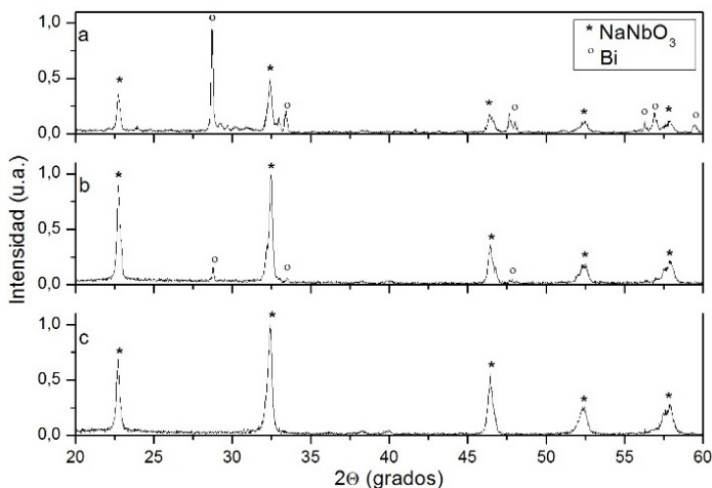


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X del sistema: a) antes de las lavadas, b) etapa intermedia y c) después de las lavadas.

En la Fig. 4 se muestra el patrón de difracción asociado al sistema $NaNbO_3$, después el proceso de lavado. Se utilizó el método de Rietveld implementado en el programa FullProf [8], para el refinamiento de la estructura. Se implementó una función tipo Voigt en aproximación de Thompson-Cox-Hasting para ajustar los perfiles de los picos asociados a las reflexiones de Bragg.

El indexado del patrón se realizó a partir de una fase $NaNbO_3$ con grupo espacial P221 y parámetros de celda $a = 5.506 \text{ \AA}$, $b = 5.563 \text{ \AA}$ y $c = 15.582 \text{ \AA}$, consistente con la reportada por otros autores [3], y no se identificaron picos adicionales relativos a fases espurias. Los parámetros de bondad de ajuste asociados al proceso de refinamiento muestran una buena concordancia entre los patrones experimental y teórico (%Rp, %Rwp, %Re y χ^2 de 49.6, 49.1, 28.8, 2.909 respectivamente).

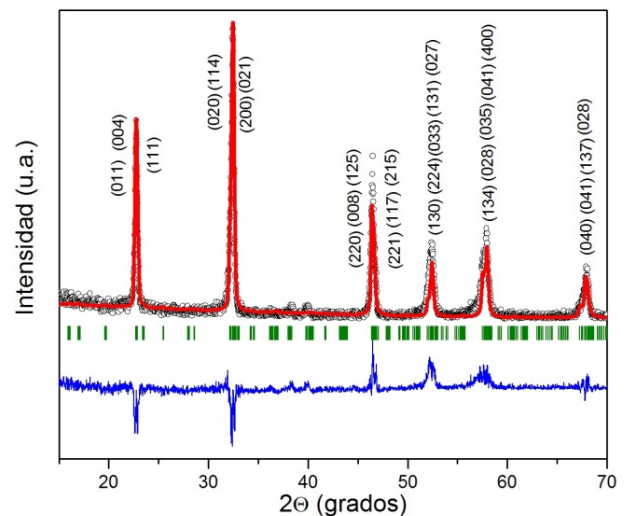


Figura 4. Patrón de difracción correspondiente al sistema $NaNbO_3$.

En la Fig. 5 se muestra el patrón de difracción asociado al $KNNLiLaTa_{0.1}$. También se utilizó el método de Rietveld implementado en el programa FullProf [8], para el refinamiento de la estructura.

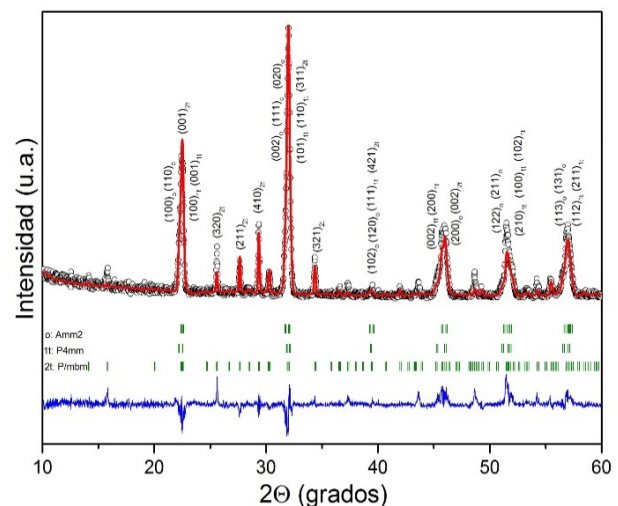


Figura 5. Patrón de difracción correspondiente al sistema $KNNLiLaTa_{0.1}$.

En la Fig. 6 se muestran los espectros de EDS del sistema antes y después del proceso de lavado. En la Fig. 6a (antes de las lavadas) se aprecian líneas de emisión correspondiente a elementos de la fase NaNbO_3 y a fases adicionales de bismuto, corroborando los resultados obtenidos por DRX mostrados en la Fig. 3a. En la Fig. 6b (después del proceso de lavado), solo se observan las líneas de emisión asociadas al compuesto NaNbO_3 . Esto sugiere que las fases espurias de Bi fueron removidas del compuesto en el proceso de reiteradas lavadas, lo que concuerda con los resultados obtenidos por DRX mostrados en la Fig. 3c. Estos resultados corroboran que las múltiples lavadas aseguran la eliminación de las fases espurias de Bi no deseada en el precursor.

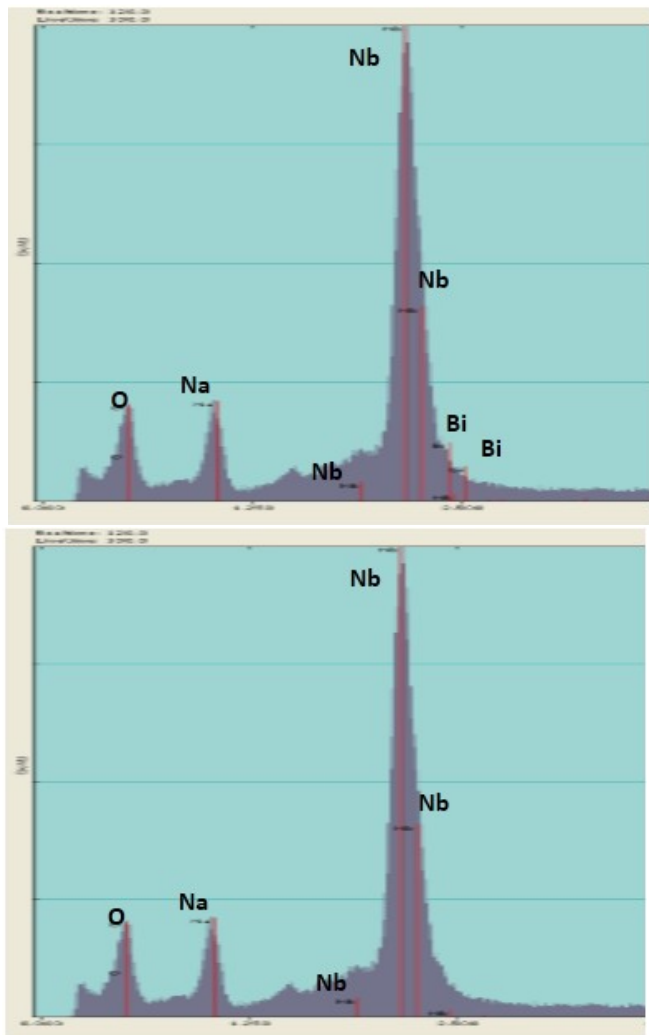


Figura 6. Espectro de EDS del sistema NaNbO_3 a) antes de las lavadas, b) después del proceso de lavado.

En la Fig. 7 se presentan las imágenes de SEM tomadas en diferentes puntos de la muestra fracturada de NaNbO_3 . El sistema presenta una morfología de granos en forma de placas de pequeño espesor, sin una forma geométrica predeterminada. Este resultado concuerda con lo reportado en diferentes estudios [1,3,6].

En la Fig. 8 se observa una imagen de SEM de fractura de la muestra $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$. El sistema presenta una morfología en forma de poliedros volumétrico y se observan dos tamaños de

granos promedios.

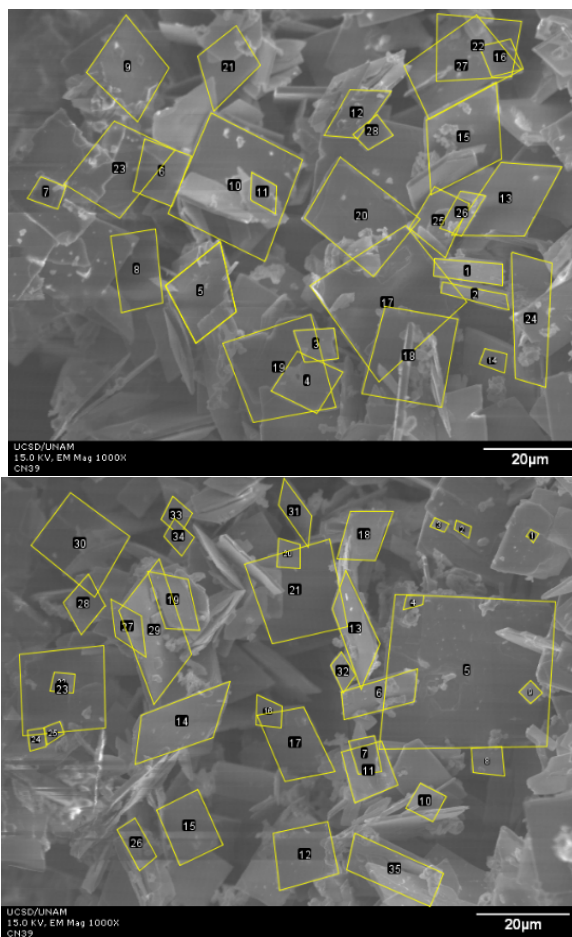


Figura 7. Imágenes de microscopía del sistema NaNbO_3 .

Se utilizó el software de procesamiento de imagen ImageJ [10] para determinar el tamaño promedio de grano en cada una de las estructuras.

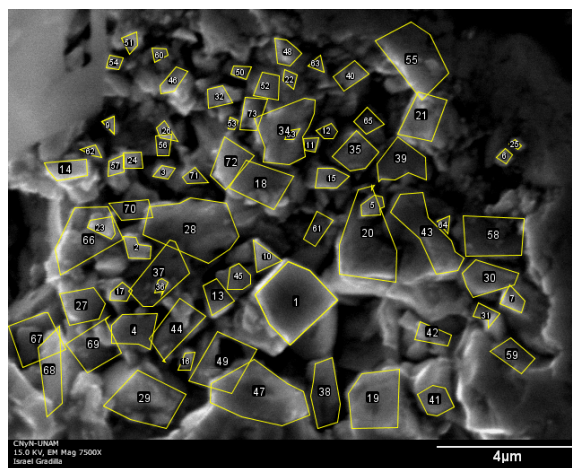


Figura 8. Imágenes de microscopía del sistema $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$.

En el caso del NaNbO_3 se tomó una forma de grano rectangular como equivalente a la morfología promedio de estos. Se determinó el perímetro y el área de diferentes granos, como

se observa en la Fig. 7, y se calculó la menor y mayor longitud respectivamente.

En la Fig. 9 se observan los histogramas realizados a partir de las longitudes calculadas para cada grano del NaNbO_3 . Se obtuvo una longitud promedio de $a = 6.46(2) \mu\text{m}$ para la menor dirección y $b = 12.29(6) \mu\text{m}$ para la mayor dirección.

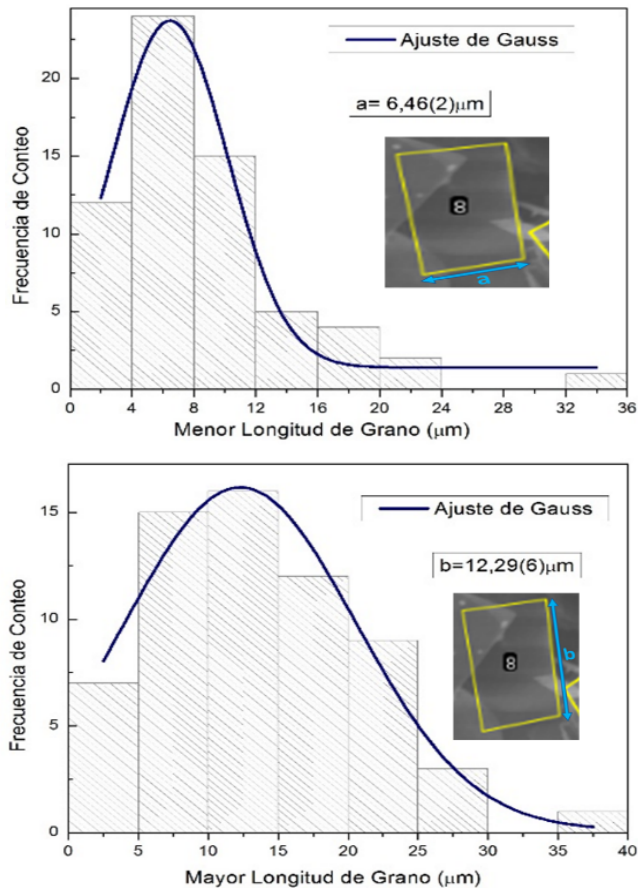


Figura 9. Histogramas asociados a las mediciones de longitud de granos del sistema NaNbO_3 , a partir de las micrografías de la Fig. 7.

En el SEM del $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$ se midieron las áreas de una de las caras de los granos. A partir de estos valores, se calculó el radio del círculo equivalente. Con estos datos, se realizó el histograma de la Fig. 10.

Se obtuvo una distribución bimodal de tamaños de granos [11]. Los valores promedio de los radios fueron $r_1 = 0.27(2) \mu\text{m}$ y $r_2 = 0.69 \mu\text{m}$.

Se obtuvo un NaNbO_3 con características similares a otros reportados a partir de este método utilizado [1–4, 6]. Sin embargo, en la literatura consultada vemos que los sistemas KNN sin dopar tienen una morfología de granos en formas de cubos muchos más grandes [12]. Esto sugiere que los dopantes utilizados inhiben el crecimiento del grano. En correspondencia con el hecho de que el La^{3+} evita el crecimiento del grano [2, 4]. Además, por la distribución bimodal que se obtuvo a partir del SEM y el patrón de difracción del $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$, se puede sugerir que cada tamaño promedio de grano está asociado a una fase.

A través del método de las sales fundentes, y de una

reacción topoquímica, se obtuvo el NaNbO_3 . Los estudios por DRX y EDS mostraron que, mediante sucesivas lavadas, se logró eliminar la fase no deseada de *Bi*. El NaNbO_3 fue descrito con una fase ortorrómbica. El $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$ presenta una coexistencia de tres fases, ortorrómbica *Amm2* (55.33%), una tetragonal *P4mm* (22.66%) y otra tetragonal *P4/mbm* (22.01%) debido a una estructura del tipo bronce tungsteno que se forma durante la reacción. A través de SEM, en el caso del NaNbO_3 , se observó una morfología de granos en forma de placas rectangulares de pequeño espesor. Mientras que en el $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$, la morfología es de granos poliédricos con unas dimensiones mucho menor que las de su precursor y presenta una distribución bimodal debido a la presencia de algunos dopantes como el *La*.

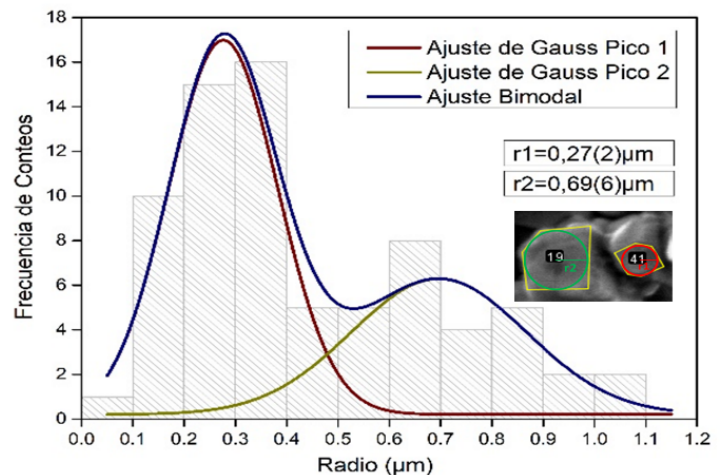


Figura 10. Histograma asociado a las mediciones de los radios de los granos del sistema $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$, a partir de la micrografía de la Fig. 8.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Saito, *Nature* **432**, 84 (2004).
- [2] J. Portelles, N. Palmero, J. Fuentes, R. López-Noda, O. Raymond Herrera, M. P. Cruz, y J. M. Siqueiros, *J. Appl. Phys.* **122**, 234102 (2017).
- [3] J. Portelles, J. Fuentes, J. Gervacio, C. Ostos, O. Raymond, J. Heiras, M. P. Cruz y J. M. Siqueiros, *Ferroelectrics* **534**(1), 175 (2018).
- [4] J. Fuentes, J. Portelles, A. Pérez, M.D. Durruthy-Rodríguez, C. Ostos, O. Raymond, J. Heiras, M.P. Cruz y J.M. Siqueiros, *Appl. Phys. A* **107**, 733 (2012).
- [5] Vesta v 3.4.0 (2017).
- [6] L. Li, J. Deng, J. Chen y X. Xing, *Chem. Sci.* (2015).
- [7] V.M. Goldschmidt, *J. Naturwissenschaften* **14**, 477 (1926).
- [8] J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Power Diffraction of the XV Congress International Union of Crystallography, Toulouse (1990).
- [9] D. Lin, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, *Appl. Phys. A* **91**, 167 (2008).
- [10] ImageJ v 1.8.0-112 (2012).

[11] D. Chakrabarti, M. Strangwood, y C. Davis, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International (2009).

[12] Fu Lei, Lin Li, Luo Yun-rong, Zhang Ying-qian, Xie Wen-ling, Chen Yu, Mater. Res. Bull. **94**, 506 (2017).

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) license.

