

MORFOLOGÍA DEL GRANO EN PIEZOCERAMICAS $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$ OBTENIDAS MEDIANTE EL PRECURSOR NaNbO_3

GRAIN MORPHOLOGY IN $\text{iLaTa}_{0,1}$ PIEZOCERAMICS OBTAINED BY NaNbO_3 PRECURSOR

J.F. REBELLÓN-WATSONA^{†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 25/7/2021; Aceptado 25/10/2021

Hoy día existe consenso sobre la necesidad de sintetizar piezocerámicas libres de plomo. En este trabajo, se obtuvieron y caracterizaron cerámicas $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$ que cumplen dicho requisito, usando como precursor el NaNbO_3 . A través de SEM, en el caso del NaNbO_3 , se observó una morfología de granos en forma de placas rectangulares de pequeño espesor. En embargo, en el $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$, la morfología es de granos poliédricos con unas dimensiones mucho menores que las de su precursor y presenta una distribución bimodal debido a la presencia de algunos dopantes como el Lantano.

Nowadays, there is consensus about the relevance of lead-free piezoceramics. In this work $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$ ceramics fulfilling that requisite were obtained using NaNbO_3 as precursor. By means of SEM, NaNbO_3 showed a grain morphology consisting in thin rectangular platelets. However, in $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$ the grains were polyhedral, with dimensions much smaller than those of the precursor grains, showing a bimodal distribution due to the presence of some dopants, like Lanthanum.

PACS: Antiferroelectric materials (materiales antiferroeléctricos), 77.84.-s; X-ray diffraction (difracción de rayos X), 61.05.cp; electron beam induced current (corriente inducida por haz de electrones), 68.37.Hk

I. INTRODUCCIÓN

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 $\text{KxNa}_{1-x}\text{NbO}_3$ (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 $\text{Bi}_{2/5}\text{Na}_{3/5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BINN5) y el Na_2CO_3 .

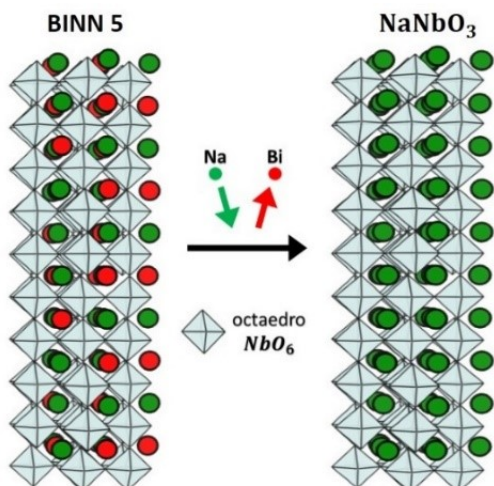


Figura 1. Esquema de la reacción topoquímica entre el BiINN_5 y el Na_2CO_3 formándose NaNbO_3 . Las figuras fueron realizadas en el software Vesta [5].

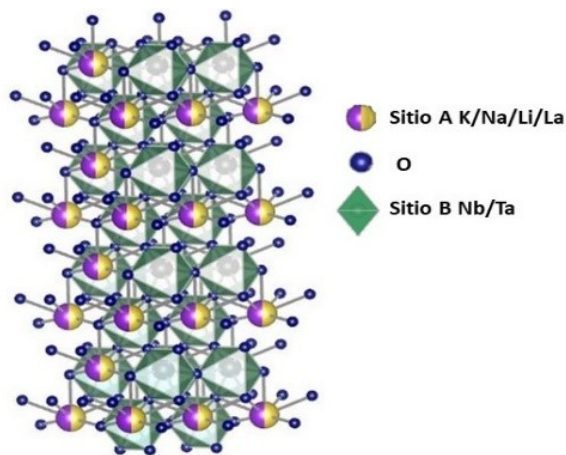


Figura 2. Representación de la estructura cristalina del $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$.

Este método presenta como resultado en el precursor obtenido, granos con una morfología en forma de placas delgadas y una estructura tipo BiINN_5 , donde los cationes Na_{+1} sustituyen a los de Bi_{+1} conservando su estructura original, como se observa en la figura 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 $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$. En la figura 2 se muestra la estructura cristalina teórica de este sistema realizadas en el software Vesta [5].

II. DETALLES EXPERIMENTALES

El sistema NaNbO_3 se obtuvo por el método de sales fundidas [6], a partir de una reacción topoquímica entre BiNN_5 y Na_2CO_3 a 950°C , usando NaCl como fundente. Posteriormente, se realizaron reiteradas lavadas a la muestra NaNbO_3 para eliminar el bismuto en el sistema.

El sistema $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$ 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°C y sinterizados durante dos horas a 1200°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 $\text{Cu-K}\alpha 1$ y $\text{Cu-K}\alpha 2$. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, en un intervalo angular entre 10° y 90° con paso 0.02° , 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.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinó el factor de tolerancia de los compuestos BiNN_5 , NaNbO_3 y $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$ 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.

En la figura 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 figura 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 figura 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 figura 3c se observa el estado 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.

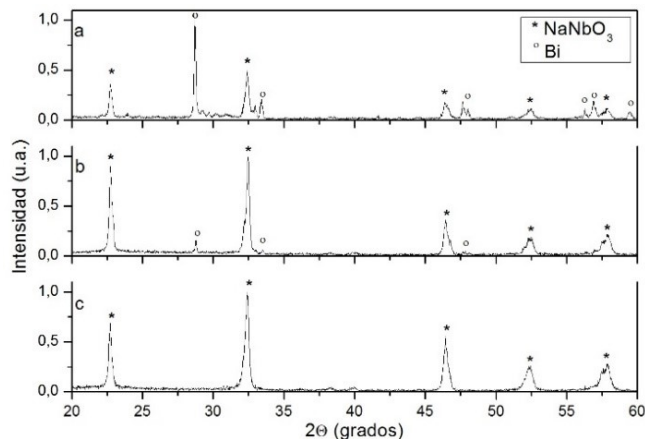


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X del sistema: a) antes de las lavadas, b) etapa intermedia y c) después de las lavadas.

En la figura 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.

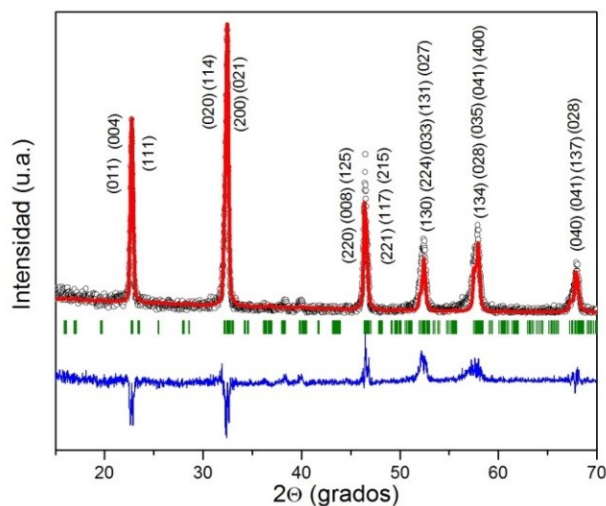


Figura 4. Patrón de difracción correspondiente al sistema NaNbO_3 .

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).

En la figura 5 se muestra el patrón de difracción asociado al $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$. También se utilizó el método de Rietveld implementado en el programa FullProf [8], para el refinamiento de la estructura.

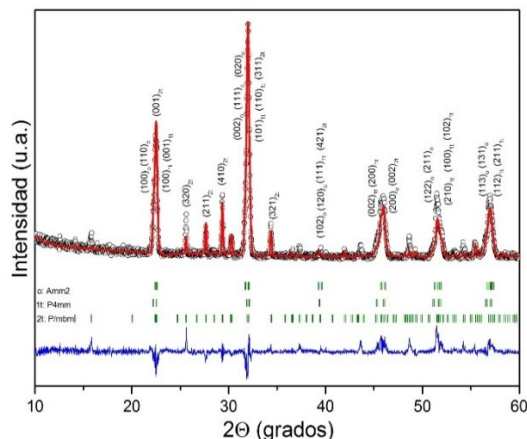


Figura 5. Patrón de difracción correspondiente al sistema $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$.

En el proceso de refinamiento se utilizaron tres fases. La primera una fase ortorrómbica Amm2 (55.33%) con parámetros de la celda $a = 3,936(7)$ Å, $b = 5,583(9)$ Å y $c = 5,642(8)$ Å. La segunda, una fase tetragonal P4mm (22.66%) con parámetros de celda $a = 3,944(8)$ Å, $b = 3,944(8)$ Å y $c = 4,007(1)$ Å. Por último, una tercera fase tetragonal P4/mbm (22.01) con parámetros de la celda $a = 12,545(9)$ Å, $b = 12,545(9)$ Å y $c = 3,944(3)$ Å [3]. Esta se debe a la presencia de una estructura tipo del bronce tungsteno que se forma durante la reacción [9]. En la figura 5 se observa la existencia de un pico en $2\theta = 43,5^\circ$ o que no se pudo ajustar, lo que puede dar como resultado la existencia de una cuarta fase tetragonal P1 que ha sido observada en estructuras $\text{KNNLiLaTa}_{0,1}$ sinterizadas a menores temperaturas [4].

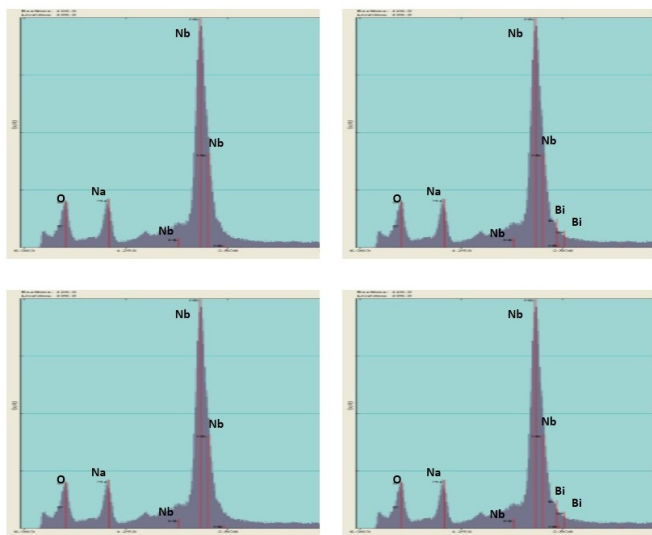


Figura 6. Espectro de EDS del sistema NaNbO_3 a) antes de las lavadas, b) después del proceso de lavado.

Los parámetros de bondad de ajuste asociados al proceso de refinamiento muestran una buena concordancia entre los patrones experimentales y teóricos (%Rp, %Rwp, %Re y χ^2 de 23.9, 29.0, 22.1 y 1.72 respectivamente).

En la figura 6 se muestran los espectros de EDS del sistema antes y después del proceso de lavado. En la figura 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 figura 3a. En la figura 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 figura 3c. Estos resultados corroboran que las múltiples lavadas aseguran la eliminación de las fases espurias de Bi no deseada en el precursor.

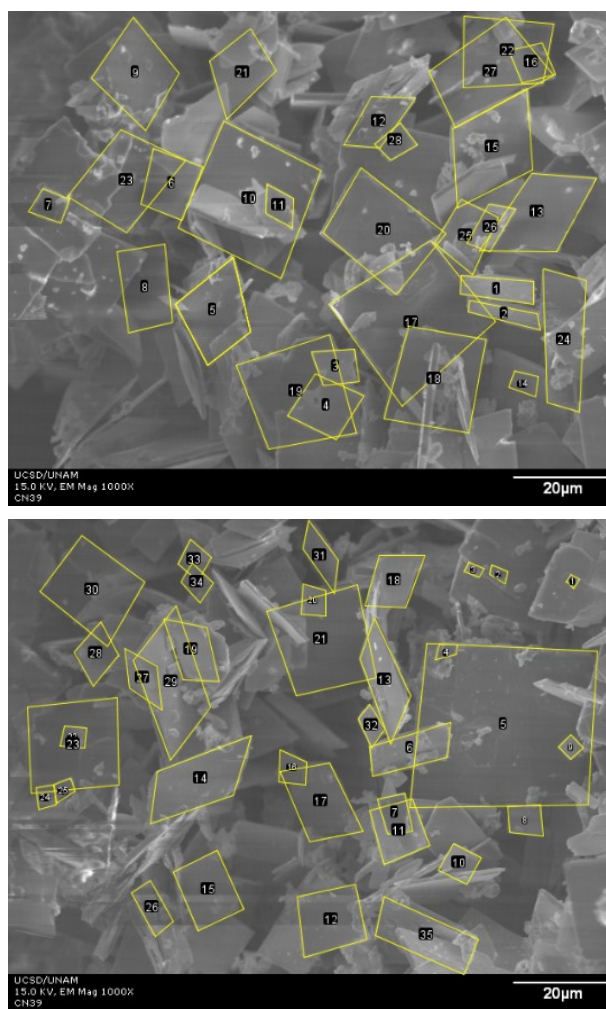


Figura 7. Imágenes de microscopía del sistema NaNbO_3 .

En la figura 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 figura 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.

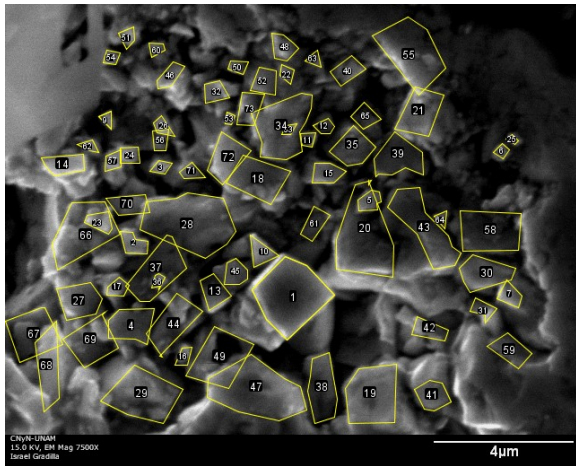


Figura 8. Imágenes de microscopía del sistema $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$.

Se utilizó el software de procesamiento de imagen ImageJ [10] para determinar el tamaño promedio de grano en cada una de las estructuras. 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 figura 7, y se calculó la menor y mayor longitud respectivamente.

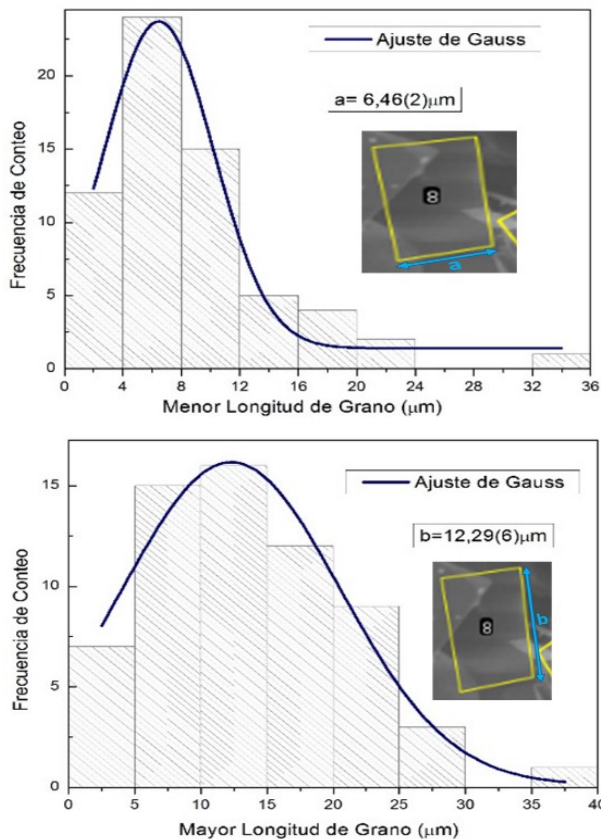


Figura 9. Histogramas asociados a las mediciones de longitud de granos del sistema NaNbO_3 , a partir de las micrografías de la figura 7.

En la figura 10 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.

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 figura ??.

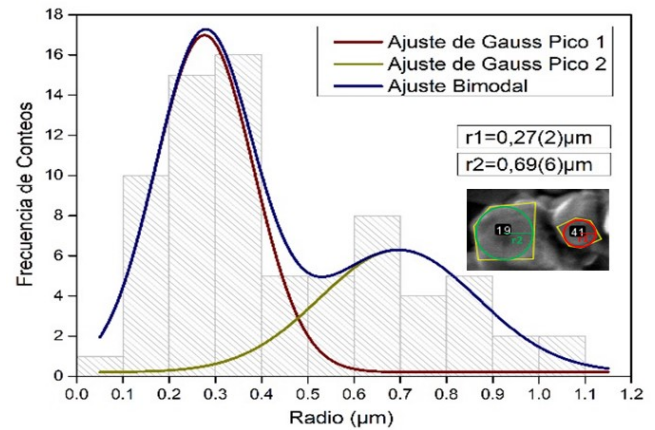


Figura 10. Histograma asociado a las mediciones de los radios de los granos del sistema $\text{KNNLiLaTa}_{0.1}$, a partir de la micrografía de la figura 8.

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.

IV. CONCLUSIONES

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 coexistencias de tres fases, ortorrómbica $\text{Amm}2$ (55.33 %), una tetragonal $\text{P}4\text{mm}$ (22.66 %) y otra tetragonal $\text{P}4/\text{mbm}$ (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.

REFERENCIAS

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, *Nature* **432**, 84 (2004).
- [2] J. Portelles, N. Palmero, J. Fuentes, R. López-Noda, O. Raymond Herrera, M. P. Cruz, 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, J. M. Siqueiros, *Ferroelectrics* **534**, 175 (2018).
- [4] J. Fuentes, J. Portelles, A. Pérez, M.D. Durruthy-Rodríguez, C. Ostos, O. Raymond, J. Heiras, M.P. Cruz, J.M. Siqueiros, *Appl. Phys. A* **107**, 733 (2012).
- [5] Vesta v 3.4.0 (2017).
- [6] L. Li, J. Deng, J.Chen, X. Xing, *Chem. Sci.* (2015).
- [7] V. M. Goldschmidt, *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, C. Davis, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 2009.
- [12] F. Lei, L. Li, L. Yun-rong, Z. Ying-qian, X. Wen-ling, Ch. Yu, *Mat. 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.

