

Efectos del dopaje con Fe³⁺ en Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ sinterizado a baja temperatura Effects of Fe³⁺ doping in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ sintered at low temperature

L.A. Esquivel-Arias ^{a,*}, A.M. Bolarín-Miró ^a, F. Sánchez-de Jesús ^a
C.A. Cortes-Escobedo ^b, L.G. Betancourt-Cantera ^a

^a Área Académica de Computación y Electrónica, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, C.P. 02250, Ciudad de México, México.

Resumen

Los cerámicos piezoeléctricos de composición Pb[Ti_xZr_{1-x}]O₃ (PZT) son ampliamente utilizados por sus excelentes propiedades piezoeléctricas. Sin embargo, son altamente contaminantes, por su contenido en plomo. En este trabajo se analizan las propiedades dieléctricas del potencial piezoeléctrico libre de plomo, Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) dopado con distintos contenidos de Fe³⁺, sinterizados a baja temperatura. La síntesis y procesamiento se realizó por medio de molienda mecánica de alta energía y posterior sinterización a 900 °C. Los resultados de difracción de rayos X confirman la síntesis de BNT con estructura cristalina romboédrica para todo el rango de sustitución con Fe³⁺. Adicionalmente, la permitividad relativa de las muestras dopadas se encontraron en un rango de 400 a 500 mostrando mayor estabilidad en todo el rango de frecuencias, en comparación de la BNT sin dopar, se encuentran, sin observar una tendencia clara en función del contenido de Fe³⁺. Las pérdidas dieléctricas y conductividad eléctrica revelan la obtención de materiales con potencial para materiales piezoeléctricos a bajas frecuencias.

Palabras Clave: BNT, Piezoeléctrico libre de plomo, Dopaje, Molienda de alta energía.

Abstract

Piezoelectric ceramics of composition Pb[Ti_xZr_{1-x}]O₃ (PZT) are widely used because of their excellent piezoelectric properties. However, they are highly polluting, due to their lead content. In this work, the dielectric properties of lead-free piezoelectric potential Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) doped with different Fe³⁺ contents, sintered at low temperature, are analyzed. The synthesis and processing was carried out by high-energy mechanical milling and subsequent sintering at 900 °C. X-ray diffraction results confirm the BNT synthesis with rhombohedral crystal structure for the whole range of Fe³⁺ substitution. Additionally, the relative permittivity of the doped samples were found to be in the range of 400 to 500 showed higher stability over the whole frequency range, compared to the undoped BNT, without observing a clear trend as a function of Fe³⁺ content. The dielectric losses and electrical conductivity reveal the obtaining of materials with potential for piezoelectric materials at low frequencies.

Keywords: BNT, Lead-free piezoelectric, Doping, High-energy milling.

1. Introducción

El avance en el desarrollo de nuevos materiales ha desempeñado un papel crucial en la mejora de la calidad de vida de la sociedad. En este contexto, es imperativo continuar desarrollando materiales avanzados y eficientes que puedan abordar diversas necesidades, al mismo tiempo que fomenten el ahorro de energía y la prevención de efectos contaminantes derivados de su desarrollo.

De los materiales que han revolucionado a la humanidad se encuentran los llamados materiales piezoeléctricos, los cuales están presentes en diversas industrias como la aeronáutica, espacial, automovilística, médica, procesos industriales entre

otros más (Grupo Kistler, 2023). Estos materiales tienen la capacidad de generar una carga eléctrica al someterse a una tensión mecánica (Mahapatra et al., 2021) como consecuencia de la distribución de sus iones, los cuales pueden desplazarse modificando su distribución, dando como resultado una diferencia de potencial.

Al igual que surge este efecto de generar un impulso eléctrico, también es posible la existencia de un efecto inverso, de manera que si se le aplica una carga eléctrica puede dar como respuesta una deformación (Mahapatra et al., 2021). Este efecto resulta fundamental en la fabricación de dispositivos como sensores, transductores, dispositivos ultrasónicos,

*Autor para la correspondencia: luis12062001@gmail.com

Correo electrónico: luis12062001@gmail.com (Luis Alberto Esquivel-Arias), anabolarin@msn.com (Ana María Bolarín-Miró), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-de Jesús), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortés-Escobedo), lgbetancourt@hotmail.com (Luis Gerardo Betancourt-Cantera)

generadores de energía, micrófonos y equipos de sonido, entre otros (Grupo Kistler, 2023).

En esta línea, uno de los materiales piezoeléctricos ampliamente utilizados es el circonato titanato de plomo (PZT) debido a que presenta un alto coeficiente piezoeléctrico, d_{33} de 50 pC/N, alta polarización remanente (30-50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), buenas propiedades dieléctricas ($\epsilon' = 200$) así como una alta temperatura de Curie de 385 °C (Chen et al., 1995). No obstante, el alto contenido de plomo de este cerámico lo convierte en un material sumamente tóxico durante su producción y al final de su vida útil (Rodríguez Rey et al., 2016). Por lo que el desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo es una necesidad (Castro Noguera, 2018).

En la variedad de los materiales piezoeléctricos libres de plomo se encuentran el niobato de litio (LiNbO_3), el óxido de zinc (ZnO), el titanato de bario (BaTiO_3), fluoruro de polivinilideno (PVDF) (Mahapatra et al., 2021) y el bismuto sodio titanato ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$). Este último, ha generado gran interés debido al bajo coste de producción, alta polarización remanente (47 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), una permitividad relativa alta ($\epsilon' = 885$) en comparación a otros materiales piezoeléctricos libres de plomo (Mahapatra et al., 2021), así como una alta temperatura de Curie de 370 °C (Halim et al., 2016.). Sin embargo, para su procesamiento, requiere una elevada temperatura, superior a 1200 °C, lo cual representa un alto consumo de energía en su fabricación. Adicionalmente, estas condiciones de sinterizado promueven la pérdida de bismuto y sodio debido a su baja temperatura de volatilización, lo que conlleva un deterioro de las propiedades eléctricas (Dunce et al., 2021).

Para poder enfrentar esta problemática, el dopaje de la estructura cristalina resulta ser un método fácil y económico (Schmitt, 2013). Este proceso consiste en introducir iones de elementos específicos (Cu, Mn, Fe) sustituyendo posiciones del anfitrión en la estructura cristalina del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, los cuales pueden reducir significativamente la energía requerida para la difusión de los átomos, lo que a su vez se traduce en una reducción en la temperatura de sinterización.

En este contexto, estudios recientes han analizado el efecto de la temperatura de sinterización en el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, (Dunce et al., 2021) concluyen mediante un análisis de microscopía electrónica y análisis de densidad que es posible alcanzar valores deseables hasta después de los 1100 °C, no obstante, (Watcharapasorn et al., 2007) consiguieron obtener densidades aceptables para el BNT dopado con 0.05% Fe^{3+} a partir de un sinterizado a 850 °C. Por otra parte, (Muhammed et al., 2020) doparon con Fe^{3+} en concentraciones de hasta 0.1 mol y sinterizaron a 900 °C logrando obtener la fase BNT con altos valores de densidad en relación con el incremento del dopante, de igual forma reportan una reducción en el campo coercitivo lo cual resulta conveniente en materiales piezoeléctricos. Este mismo sistema fue estudiado en niveles de dopaje de hasta 0.078 mol Fe^{3+} concluyendo que concentraciones superiores a 0.039 mol de Fe^{3+} promueve la formación de fases secundarias lo cual deteriora sustancialmente las propiedades eléctricas (Aksel et al., 2010).

Con base en lo anterior, en este estudio se aborda el desafío de reducir la temperatura de sinterización del BNT mediante el uso de dopantes específicos, como el Fe^{3+} .

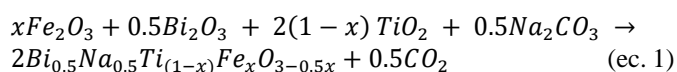
La hipótesis planteada sugiere que la incorporación de Fe^{3+} en la estructura cristalina disminuya la energía de difusión entre los átomos, teniendo como efecto directo una disminución en la temperatura de sinterización. En este

contexto se sintetizó BNT dopado con diferentes concentraciones de Fe^{3+} (0.025, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.15 mol) utilizando la molienda de alta energía como método de síntesis y sinterizadas a baja temperatura.

2. Desarrollo Experimental

2.1. Síntesis de polvos

Para la síntesis de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopada con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x= 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol) se utilizaron óxidos de alta pureza de Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, 99% de pureza), Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99.9% de pureza), Bi_2O_3 y TiO_2 (Sigma Aldrich, 99.8% de pureza) los cuales se mezclaron en proporciones estequiométricas de acuerdo con la siguiente ecuación química.



Posteriormente la mezcla estequiométrica de precursores se colocó en viales junto con bolas de acero en una proporción de 10:1. La molienda se llevó a cabo durante un total de 5 h, con intervalos de 90 minutos de molienda, seguidos de 30 minutos de reposo para evitar el sobrecalentamiento del equipo. Para este fin se utilizó un molino de alta energía (SPEX 8000D) en condiciones de temperatura ambiente y atmosfera de aire. Los polvos activados mecánicamente fueron sometidos a un prensado uniaxial a una presión de 1400 MPa para producir compactos de 10 mm de diámetro y 1.7 mm de espesor.

Posteriormente los compactos obtenidos se sometieron a un proceso de sinterizado a 900°C por un tiempo de 4 h en un horno tubular en atmosfera de aire. Para determinar la estructura cristalina y fases presentes en los materiales obtenidos, los compactos fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de rayos X Inel EQUINOX 2000 con radiación $\text{CoK}\alpha_1$. Para la evaluación dieléctrica los compactos fueron pintados con pintura de plata para posteriormente ser analizados con un LCR, (Hioki 3532-50) a temperatura ambiente, en un rango de frecuencia de 50Hz a 5MHz. Para verificar la reproducibilidad de las mediciones se realizaron 4 pruebas para cada composición.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de la estructura cristalina

En la figura 1 se presentan los perfiles de DRX de las muestras $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x= 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol) obtenidas por molienda de alta energía y tratadas térmicamente a 900°C. Los perfiles de DRX confirman la formación de la fase $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ con una estructura romboédrica y un grupo espacial $R3c$ en todas las concentraciones investigadas.

Es fundamental destacar que no se detectó la presencia de fases secundarias, lo que confirma la total incorporación del Fe^{3+} en la estructura cristalina. Este efecto se puede confirmar al observar un ligero desplazamiento en los picos de difracción a medida que aumenta la concentración del dopante, lo cual se atribuye a una alteración de los parámetros de red, inducida por la diferencia en el tamaño del radio iónico entre el catión

dopante Fe^{3+} (0.65\AA) y el catión Ti^{4+} (0.68\AA) el cual es remplazado en la estructura cristalina del BNT.

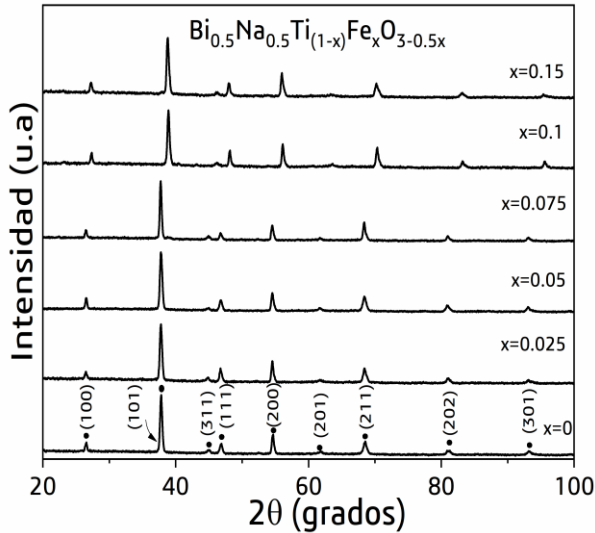


Figura 1. Perfiles de DRX de muestras $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol), obtenidas por moliendo de alta energía

3.2. Propiedades dieléctricas

En la figura 2 se presenta el comportamiento de la permitividad relativa (ϵ_r) en función de la frecuencia (Hz), para las muestras $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con diferentes niveles de Fe^{3+} ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol).

Tal como es posible apreciar, para la muestra BNT sin dopaje, se observa un valor significativamente alto de ϵ_r , del orden de 10^4 a frecuencias de 50 Hz. No obstante, a medida que la frecuencia aumenta, los valores de ϵ_r experimentan una disminución abrupta, estabilizándose hasta los 10^4 Hz en valores alrededor de 450 de permitividad relativa. Este fenómeno se asocia al mecanismo de polarización interfacial, donde los principales contribuyentes de polarización a bajas frecuencias son los defectos de porosidad, límites de grano así defectos volumétricos y superficiales, lo cual actúa anclando las cargas eléctricas, y por lo tanto limitando su movilidad.

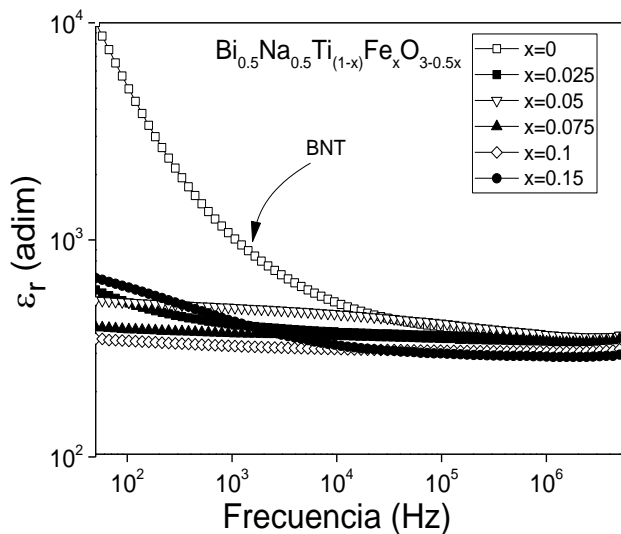


Figura 2: Permitividad relativa vs frecuencia de las de muestras $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol)

En contraste, las muestras dopadas con Fe^{3+} revelan valores de ϵ_r en un rango de 400 a 500, mostrando una gran estabilidad en todo el rango de frecuencias, este comportamiento se puede atribuir a la disminución de la porosidad por efecto del catión Fe^{3+} en la estructura cristalina del BNT, el cual puede reducir la energía de difusión entre los átomos, dando lugar a materiales altamente densos y por tanto disminuyendo significativamente la contribución de la polarización interfacial a la ϵ_r . En consecuencia, mecanismos de polarización, como la polarización iónica y electrónica toman el rol principal en la contribución a la ϵ_r .

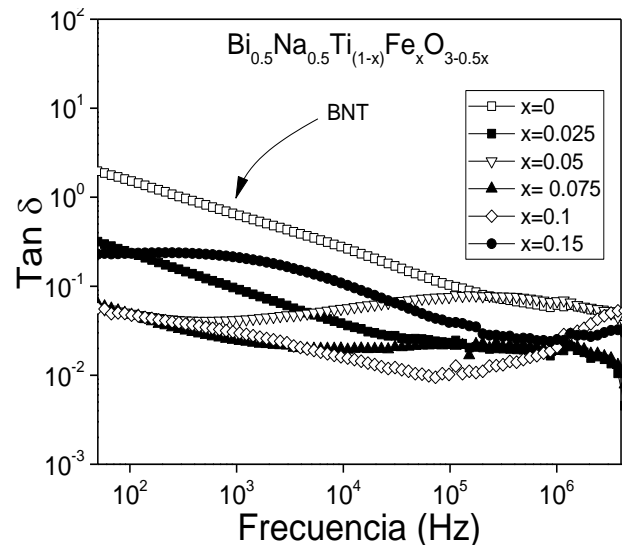


Figura 3. Tangente de delta vs frecuencia de las de muestras $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol)

La figura 3 muestra el efecto de la disipación de energía o pérdidas dieléctricas en las muestras $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol) cuando estas se someten a diferentes frecuencias, expresado como $\tan\delta$. Tal como se aprecia, los resultados obtenidos revelan una fluctuación en los valores, principalmente a altos contenidos de dopante, lo cual se asocia a vacancias de oxígeno generadas por efecto de la sustitución del Fe^{3+} por Ti^{4+} las cuales pueden crear estados electrónicos adicionales dentro de la banda prohibida del material contribuyendo a la disipación de energía. No obstante, a pesar de este efecto, los bajos valores obtenidos, en el rango de 0.05 a 0.3 para el BNT dopado, son inferiores a los que presente el BNT sin dopar, lo cual indica que los materiales sintetizados son eficientes en términos de almacenamiento energía eléctrica, y por tanto, potenciales material piezoeléctrico.

Finalmente, en la figura 4 se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica vs frecuencia en las muestras $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} . Como se puede apreciar, todas las muestras presentan un comportamiento prácticamente lineal en el que se observa un aumento en la conductividad directamente proporcional a la frecuencia, dentro de un rango de error de $\pm 1 \times 10^{-8}$ S/cm, con lo cual se asegura una alta reproducibilidad de los datos obtenidos. Este fenómeno se debe a que los portadores de carga presentes en el material pueden moverse con mayor facilidad, lo que, a su vez, permite una mayor capacidad de conducción eléctrica. De igual manera, las vacancias de oxígeno generadas como resultado del proceso de dopaje contribuyen a este efecto.

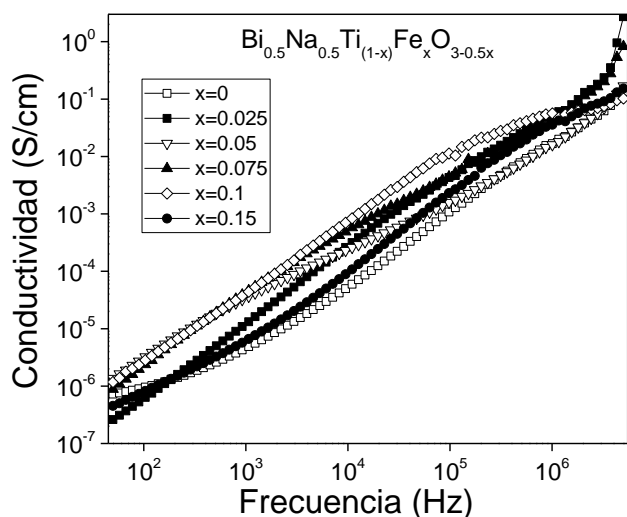


Figura 4: Conductividad eléctrica vs frecuencia de las muestras $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol)

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante DRX confirmaron la obtención de la fase deseada de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopada con Fe^{3+} a diferentes concentraciones, sintetizada mediante molienda de alta energía y sinterizada a baja temperatura (900 °C). Como resultado de este proceso, no sólo se reduce significativamente la temperatura de sinterización, sino que también se han obtenido valores aceptables de permitividad eléctrica, los cuales se mantienen estables a altas frecuencias, en tanto los valores de conductividad eléctrica, revelan que todas las muestras sintetizadas exhiben valores característicos de semiconductores. Finalmente, las pérdidas dieléctricas, expresadas como $\tan\delta$, se mantienen en valores bajos con respecto a las reportadas para BNT dopado con Fe^{3+} lo cual denota la eficiencia de los materiales en términos de almacenamiento energía eléctrica y como materiales piezoeléctricos. Aunque en conjunto, estos resultados respaldan de manera sólida la eficacia de este proceso, aún existen parámetros críticos por abordar, tales como la estabilidad a largo plazo del material y su eficiencia piezoeléctrica en condiciones reales. Estos desafíos identifican áreas fundamentales para futuras investigaciones, mientras que los resultados actuales marcan un paso significativo hacia la producción de materiales piezoeléctricos avanzados y respetuosos con el medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-G-76.

Referencias

- Aksel, E., Erdem, E., Jakes, P., Jones, J. L., Eichel, R. A. (2010). Defect structure and materials “hardening” in Fe_2O_3 -doped $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3$ ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, 97(1). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3455888>
- Castro Noguera, O. (2018). Diseño de un dispositivo nanoelectromecánico para la recolección de energía. [tesis] Universidad Veracruzana.
- Chen, H. D., Udayakumar, K. R., Cross, L. E., Bernstein, J. J., & Niles, L. C. (1995). Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead zirconate titanate thick films on silicon substrates. *Journal of Applied Physics*, 77(7), 3349–3353. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.358621>
- Dunce, M., Birks, E., Antonova, M., Bikse, L., Dutkevica, S., Freimanis, O., Livins, M., Eglite, L., Smits, K., & Sternberg, A. (2021). Influence of sintering temperature on microstructure of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 884. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160955>
- Grupo Kistler. (2023). Efecto piezoeléctrico. <https://www.kistler.com/INT/es/efecto-piezoelctrico/C00000136>
- Halim, N. A., Velayutham, T. S., & Abd. Majid, W. H. (2016). Pyroelectric, ferroelectric, piezoelectric and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic prepared by sol-gel method. *Ceramics International*, 42(14), 15664–15670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.022>
- Mahapatra, S. Das, Mohapatra, P. C., Aria, A. I., Christie, G., Mishra, Y. K., Hofmann, S., & Thakur, V. K. (2021). Piezoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications: Roadmap for Future Smart Materials. *Advanced Science*, 8(17). DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202100864>
- Muhammed, K. R., Scrimshire, A., Sterianou, I., Bell, A. M. T., & Bingham, P. A. (2020). Physical properties and sinterability of pure and iron-doped bismuth sodium titanate ceramics. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(4), 1441–1449. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00461-5>
- Rodríguez Rey, A., Cuéllar Luna, L., Maldonado Cantillo, G., & Suardiaz Espinosa, M. E. (2016). Efectos nocivos del plomo para la salud del hombre. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*, 35(3), 251–271. <http://scielo.sld.cu>
- Schmitt, V. (2013). Effect of dopants on the local atomic structure and sintering behavior of Bismuth Sodium Titanate [Doctoral Thesis]. University of Bayreuth.
- Watcharapasorn, A., Jiansirisomboon, S., & Tunkasiri, T. (2007). Sintering of Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at < 1000 °C. *Materials Letters*, 61(14–15), 2986–2989. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.059>