

Caracterización eléctrica del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtenido por molienda de alta energía Electrical characterization of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtained by high-energy milling

L. G. Betancourt-Cantera ^{a,*}, A. M. Bolarín-Miró ^a, F. Sánchez-De-Jesús ^a, C. A. Cortes-Escobedo ^b
O. Rosales-González ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

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

Resumen

El bismuto sodio titanato ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) es un cerámico que ha captado la atención en los últimos años debido a sus propiedades piezoeléctricas y su composición libre de plomo. Estas características lo han posicionado como alternativa para sustituir materiales piezoeléctricos basados en plomo, los cuales son altamente contaminantes. En este trabajo se analizan las propiedades eléctricas, dieléctricas y estructurales del potencial piezoeléctrico $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, el cual fue obtenido por molienda de alta energía durante 5 h y sinterizado a baja temperatura (900°C). Los resultados obtenidos por difracción de rayos X confirman la obtención del compuesto monofásico $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ con estructura romboedral. En tanto, las propiedades dieléctricas exhiben valores de permitividad (465 a 419) altamente estables a altas frecuencias con bajas pérdidas dieléctricas. Las curvas de polarización eléctrica denotan un comportamiento característico de un ferroeléctrico duro, con un campo coercitivo significativamente grande de 50 kV/cm y una polarización de saturación de 25.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Palabras Clave: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, piezoeléctrico, molienda de alta energía.

Abstract

The bismuth sodium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) has gained attention recently due to its piezoelectric properties and lead-free composition. These attributes position it as a promising alternative to replace lead-based piezoelectric materials, known for their high environmental impact. This study delves into the electrical, dielectric, and structural characteristics of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ as a potential piezoelectric material. The $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ was synthesized via high-energy milling followed by low-temperature sintering at 900°C. X-ray diffraction analysis confirms the formation of a single-phase $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ compound with a rhombohedral structure. The dielectric properties display stable permittivity values (ranging from 465 to 419) at high frequencies, accompanied by minimal dielectric losses. Electric polarization curves reveal typical behavior of a hard ferroelectric material, featuring a notably high coercive field of 50 kV/cm and a saturation polarization of 25.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Keywords: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, Piezoelectric, High-energy milling.

1. Introducción

El bismuto sodio titanato ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) es un cerámico que ha captado la atención en los últimos años debido a sus propiedades piezoeléctricas y su composición libre de plomo. Estas características lo han posicionado como un material de vanguardia en la búsqueda de alternativas al circonato titanato de plomo (PZT), que, aunque es ampliamente reconocido por su excelente desempeño como piezoeléctrico, su uso está siendo limitado debido al impacto perjudicial del plomo en el medio ambiente y la salud (Hao-Chen et al., 2018). En este

sentido, el desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo como el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ se ha convertido en un objetivo importante en la búsqueda de alternativas no contaminantes.

El $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ es un material perteneciente a la familia de materiales perovskita del tipo ABO_3 que cristaliza en una estructura romboédrica, la cual se organiza de manera específica de la siguiente forma: la posición A en esta estructura es compartida por los cationes sodio (Na^+) y bismuto (Bi^{3+}), mientras que el titanio (Ti^{4+}) ocupa la posición B dentro de un octaedro formado por aniones de oxígeno (O^{2-}) (Roy et al., 2023). Esta disposición de los átomos y tipo de estructura

*Autor para la correspondencia: betancourtcantera@gmail.com

Correo electrónico: betancourtcantera@gmail.com (Luis Gerardo Betancourt-Cantera), anabolarin@msn.com (Ana María Bolarín-Miró), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De-Jesús), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortes-Escobedo), omarosales91@gmail.com (Omar Rosales-González)

juegan un papel crucial, en sus propiedades físicas, promoviendo altos valores de polarización ($40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), coeficientes piezoeléctricos en un rango que va desde los 50 a $100 \text{ pC}/\text{N}$, además de una alta temperatura de Curie de 350°C (Chen et al., 2023), por lo que su abanico de aplicaciones resulta ser extenso.

No obstante, a pesar de sus características prometedoras, el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ presenta desafíos en su procesamiento debido a la necesidad de altas temperaturas para su obtención y densificación, generalmente superiores a los 1100°C (Dunce et al., 2021). Esto plantea un inconveniente ya que tanto el Bi^{3+} como el Na^+ presentan una baja temperatura de volatilización que se sitúa alrededor de los 850°C y 1130°C respectivamente (Karlsson et al., 2018) (Wang et al., 2017). Como resultado, durante su fabricación el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ es susceptible a la volatilización de Bi^{3+} y Na^+ , lo que altera el equilibrio de cargas en el material y conduce a la formación de vacancias de oxígeno (VO) las cuales surgen como mecanismo para preservar la electroneutralidad. Desafortunadamente las VO tienen un impacto negativo al deteriorar las propiedades eléctricas y piezoeléctricas del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. En respuesta a este desafío, se han explorado diversas metodologías de síntesis, que incluyen técnicas como la hidrotermal, el sol-gel y la combustión, entre otros, sin embargo, los resultados no han sido alentadores. Por otra parte, se ha investigado el efecto del dopaje de las posiciones B en la estructura cristalina, mediante iones específicos como Cu, Zr, Mn y Fe, lo que ha arrojado resultados alentadores (Muhammed et al., 2020) (Madolappa et al., 2021) al reducir la temperatura de sinterizado, pero frecuentemente acompañados de efectos contraproducentes debido a las diferencias de carga entre estos cationes y el Ti^{4+} , lo que impulsa la formación de VO.

En este sentido, es imperativo implementar metodologías que garanticen la correcta formación de la fase BNT con densidades aceptables, evitando la necesidad de recurrir a temperaturas elevadas. Para ello, la molienda de alta energía se presenta como un método capaz de solventar esta problemática, al ser altamente versátil y económica en comparación con otras técnicas de síntesis, además, la energía mecánica a la que se someten los polvos durante la molienda promueve la difusión de los átomos reduciendo la energía de activación requerida para la obtención del material y consolidación de las partículas. Investigaciones recientes, como las realizadas por (Maryam et al. 2021), han revelado que este método puede dar lugar a nuevas superficies de alta energía y provocar tensiones en el material, las cuales en combinación tienen el potencial de acelerar de manera notable la velocidad a la que tiene lugar el proceso de sinterización.

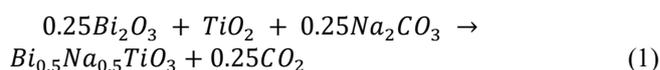
Por otra parte, (Marek et al. 2015) refuerzan esta aseveración, al reportar que factores como tiempo de molienda, la energía potencial del medio de molienda, la relación bolas/polvo, entre otros factores, tienen una fuerte influencia en la temperatura de sinterización. Finalmente, en un estudio realizado por (Mishra et al. 2020) reportaron que la molienda de alta energía promueve la obtención de partículas de menor tamaño, dando lugar a un mayor crecimiento en el tamaño de grano durante la etapa de sinterización, un resultado favorable cuando se trabaja con materiales piezoeléctricos.

En el presente trabajo se plantea la síntesis de un material piezoeléctrico libre de plomo como el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtenido mediante molienda de alta energía y sinterizado a baja temperatura, se espera que las condiciones inducidas por el

método de síntesis reduzcan la energía necesaria para una correcta formación de la fase deseada, así como una densidad aceptable.

2. Desarrollo experimental

Para la síntesis de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ se utilizaron óxidos de alta pureza de óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de titanio (TiO_2) y carbonato de sodio (Na_2CO_3) los cuales se mezclaron en proporciones estequiométricas de acuerdo con la siguiente ecuación química.



Subsiguientemente la mezcla de polvos se sometió a molienda, por un tiempo de 5 horas en un molino de alta energía (SPEX 8000D). Posteriormente, el polvo obtenido se prensó uniaxial utilizando una prensa hidráulica (ENERPAC) a una presión de 1400 Mpa durante 15 minutos. Los compactos obtenidos se sinterizaron a 900°C en un horno tubular con atmosfera de aire por 4 horas. 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 $\text{CoK}\alpha_1$. La morfología fue determinada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) haciendo uso de un microscopio de la marca JEOL JSM35. Para la evaluación dieléctrica los compactos fueron recubiertos 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. Finalmente, los ciclos de histéresis ferroeléctrica fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando una estación de trabajo RT66B-4kV-HV (Radiant Technologies) a 10Hz.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra el perfil de DRX complementado con análisis de refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, obtenida mediante molienda de alta energía y sinterizada a 900°C .

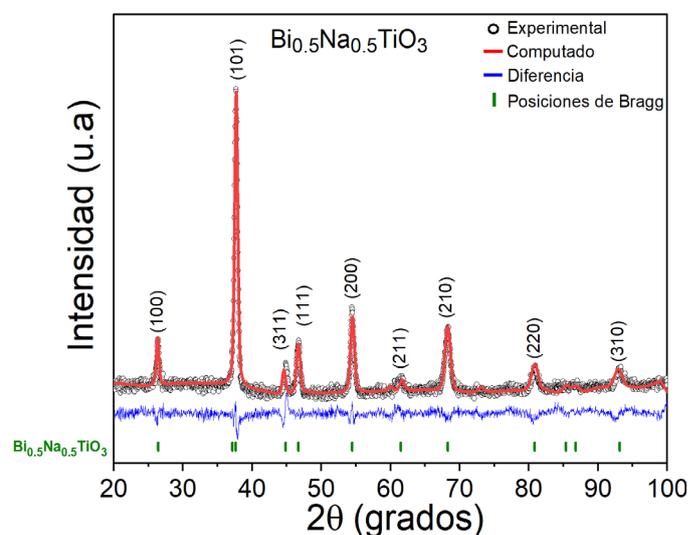


Figura 1: Perfil de DRX de muestra $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ obtenida por molienda de alta energía

El perfil de DRX revela la presencia de un compuesto monofásico, correspondiente a la fase $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, el cual exhibe una estructura romboedral tipo $R3c$ (ICSD # 2103295, $R3c$). Es relevante destacar que no se detectaron fases relacionadas con precursores o fases intermedias derivadas del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Lo cual indican que, la energía proporcionada durante la molienda y la sinterización son suficientes para lograr la formación de una solución sólida completa. En consecuencia, esta caracterización respalda la eficacia de la metodología de síntesis empleada en la obtención de BNT de alta pureza.

3.1. Microscopia electrónica de barrido

La figura 2 exhibe la morfología superficial de los compactos sinterizados. Como se puede apreciar, la fase $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ exhibe granos redondeados con un tamaño promedio de $3.5 \mu\text{m}$, lo que indica una estructura de grano relativamente uniforme. Adicionalmente, es importante destacar que se observan pequeños defectos de porosidad en la muestra, los cuales pueden estar relacionados con la baja temperatura de sinterizado utilizadas durante el proceso de fabricación.

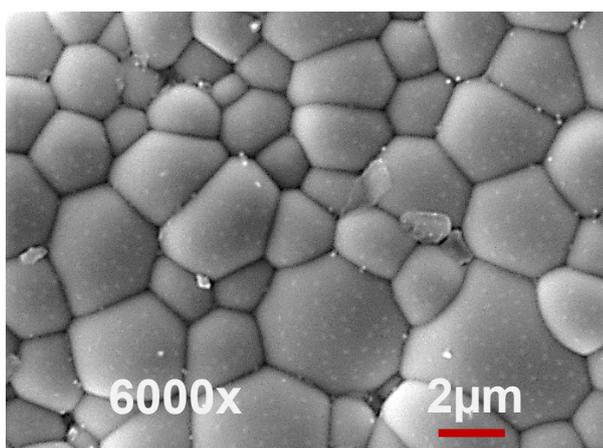


Figura 2: micrografía superficial correspondiente al material $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ sintetizado por molienda de alta energía

3.2. Evaluación dieléctrica

La Figura 3 exhibe el comportamiento de la permitividad relativa (ϵ_r) y las pérdidas dieléctricas ($\text{Tan } \delta$) a medida que varía la frecuencia (Hz) en la muestra $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Para el caso de la permitividad relativa se observa un valor de $465 \epsilon_r$, a una frecuencia de 50 Hz. No obstante, a medida que la frecuencia aumenta, los valores de ϵ_r experimentan una disminución, llegando hasta 419 a una frecuencia de 10^6 Hz.

Este fenómeno se atribuye a la influencia de los diferentes mecanismos de polarización que contribuyen a la ϵ_r a diferentes frecuencias. En este sentido, a bajas frecuencias, el principal contribuyente a la ϵ_r es la polarización interfacial, la cual involucra defectos de porosidad y límites de grano. Estos defectos tienen la capacidad de retener a las cargas eléctricas, lo que limita su movilidad, dando como resultado altos valores de ϵ_r . Sin embargo, a medida que la frecuencia aumenta, las cargas adquieren mayor movilidad a través de estos defectos, de igual manera surgen nuevos mecanismos, como la

polarización iónica y electrónica, que se convierten en los principales contribuyentes a la ϵ_r . En este contexto, se puede destacar que el material mantiene una notable estabilidad en todo el rango de frecuencias analizado, lo que sugiere una baja porosidad en el material tal como se puede observar en la figura 2. Por otra parte, los resultados correspondientes a las pérdidas dieléctricas parametrizados como $\text{Tan } \delta$, revelan valores por debajo de los 0.03 lo que significa que la cantidad de energía eléctrica que se disipa en forma de calor es relativamente baja en comparación con la energía que se almacena o se transmite a través del material, lo cual es de suma importancia en dispositivos electrónicos y materiales piezoeléctricos.

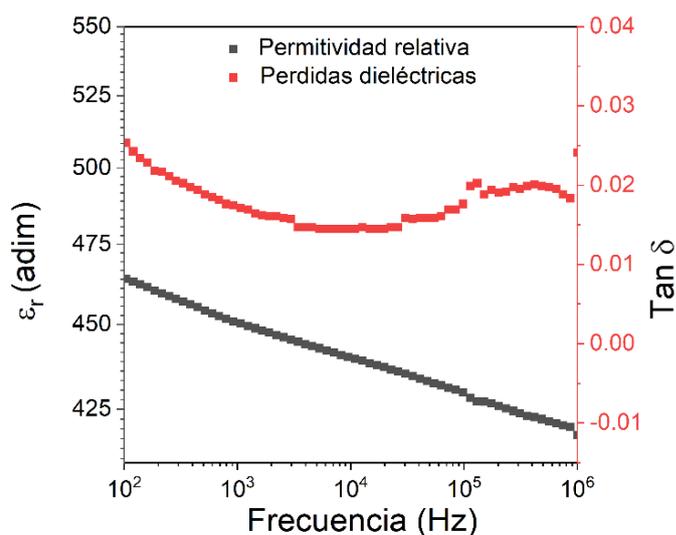


Figura 3: Permitividad relativa (ϵ_r) y pérdidas dieléctricas ($\text{Tan } \delta$) correspondientes a la muestra $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

3.3. Evaluación ferroeléctrica

La Figura 4 presenta las curvas de polarización frente al campo eléctrico para el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, evaluadas a temperatura ambiente. Para la obtención de las curvas se aplicó un voltaje de forma gradual a los compactos, iniciando desde 100 V y aumentando en incrementos iguales hasta llegar a los 3800 V.

A este voltaje, se alcanzó un campo eléctrico de 50 kV/cm, el cual fue suficiente para que el material alcanzara su polarización de saturación máxima, exhibiendo valores de $25.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Adicionalmente se puede observar que las curvas denotan un comportamiento característico de un ferroeléctrico duro, con un campo coercitivo significativamente grande de 50 kV/cm, lo cual es una propiedad distintiva del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Los altos valores de polarización eléctrica en el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ surge a partir del tipo de estructura romboédrica, la cual facilita el desplazamiento de los átomos a lo largo del eje [111].

Esto se debe a la presencia de pares solitarios de electrones $6s^2$ en los cationes de Bi^{3+} . Los cuales no participan en enlaces químicos y pueden moverse fácilmente en respuesta a un campo eléctrico externo. Por tanto, cuando se aplica un voltaje los pares solitarios de electrones se desplazan, generando dipolos eléctricos y, en consecuencia, una polarización en el material. Esta propiedad es de gran importancia en

aplicaciones piezoeléctricas, ya que permite la conversión eficiente de energía entre formas mecánicas y eléctricas

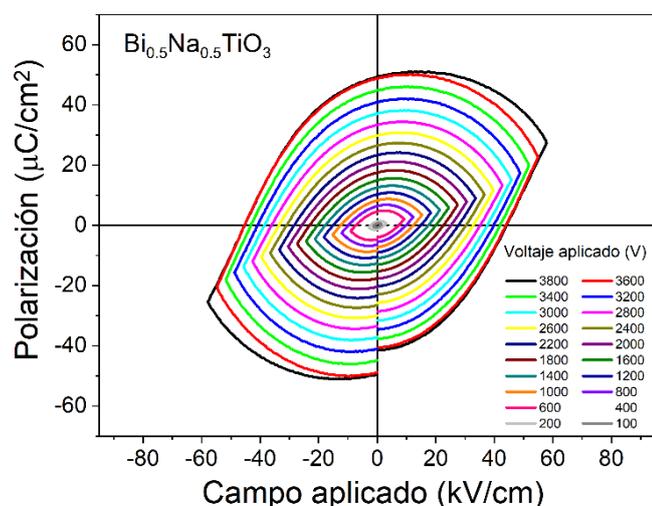


Figura 4: Curvas de polarización eléctrica obtenidas a diferentes voltajes, correspondientes a la muestra $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos por DRX confirman la formación de una fase monofásica de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ con estructura romboédrica utilizando el proceso de molienda de alta energía y sinterización a 900°C . Esto subraya la viabilidad de este método en la producción de materiales electrocerámicos. Así mismo, el análisis de MEB revela una morfología con una baja porosidad, lo que sugiere una alta difusión de las partículas durante el proceso de fabricación. En cuanto a las propiedades dieléctricas, los resultados son muy prometedores, para el caso de la ϵ_r esta exhibe valores en un rango de 465 a 419 en un barrido de frecuencia desde 5 Hz hasta 5 MHz, lo cual demuestra una excelente estabilidad a altas frecuencias. Por otra parte, las pérdidas dieléctricas se mantienen consistentemente por debajo de valores de 0.03, un indicativo de la eficiencia excepcional de este material. Por otra parte, el análisis ferroeléctrico, registra una alta polarización de $25.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, lo que denota potencial como material piezoeléctrico. En conclusión, el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ sintetizado por molienda de alta energía y sinterizado a baja temperatura, exhibe un inmenso potencial en diversas aplicaciones tecnológicas como por ejemplo sensores, transductores, y generadores de energía.

Agradecimientos

Luis Gerardo Betancourt Cantera agradece al CONAHCYT por la beca otorgada para la realización de sus estudios de posdoctorado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Referencias

- Chen J., Zhou C., Liu H., Li Q., Yuan C., Xu J., (2023). Advances in mitigating the Td-d₃₃ trade-off via compositionally graded diffusion in BNT-based piezoceramic. *Journal of European Ceramic*, 43, 1923-1931. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.054>
- 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, 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160955>
- Hao-Chen T., Qi, L., Mao-Hua, Z., Chunlin Z., Xiu, H. K., (2018). Defect suppression in CaZrO_3 -modified (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramic by sintering atmosphere control *Journal of the American Ceramic Society*, 101(8), 1-24. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15488>
- Karlsson T., Forsgren C., Steenari B. M., (2018) Recovery of Antimony: A Laboratory Study on the Thermal Decomposition and Carbothermal Reduction of Sb (III), Bi (III), Zn (II) Oxides, and Antimony Compounds from Metal Oxide Varistors. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4, 194–204. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0156-y>
- Madolappa S., Choudhary H. K., Punia N., Anupama A.V., Sahoo B., (2021). Dielectric properties of A-site Mn-doped bismuth sodium titanate perovskite: $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{TiO}_3$. *Materials Chemistry and Physics*, 270, 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124849>
- 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>
- 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), 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202100864>
- Marek J., Jüri P., Kristjan J., Mart V., Rainer T., (2015). The influence of high energy milling and sintering parameters on reactive sintered (Ti, Mo) C–Ni cermets. *Journal of Alloys and Compounds*, 636, 381-386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.071>
- Maryam S., Malik A. U., Ashfaq A., Nasbah B. M., Umair M., Abdur R., Luo X., Khwaja M., Muhammad S., Young-Kwon P., (2021). Effect of high energy ball milling and low temperature densification of plate-like alumina powder. *Powder Technology*, 383, 84-92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.026>
- Roy R., Dutta A., (2023). Structural, optical, electrical, and dielectric relaxation properties of rare earth containing sodium bismuth titanate $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite: Effect of ionic radius. *Journal of Rare Earths*, 1, 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.04.011>
- Wang J. R., Chen F., Zhao B., Li X., Qin L., (2017). Volatilization and transformation behavior of sodium species at high temperature and its influence on ash fusion temperatures. *Fuel Process Technology*, 155, 209–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.009>