Efecto del BiFeO_3 en las propiedades del sistema ferroeléctrico libre de plomo $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

PINZA N. BILLY, GAONA J. SONIA, RAIGOZA C. F. V.

Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Universidad del Cauca. Popayán, Colombia

En la búsqueda de un material multiferroico, se prepararon polvos y piezas cerámicas del sistema ferroeléctrico libre de plomo $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{FeO}_3$ (KNN-BLFO) ($x=0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025$), mediante el método de reacción por combustión. Para todas las estequiometrias estudiadas se obtuvo la fase perovskita característica del KNN. Con las diferentes caracterizaciones se determinó que el BLFO se incorpora en la estructura cristalina del KNN modificándola sin que se presente una transición de fase. Se comprobó además que la adición del BLFO al KNN, altera el tamaño de partícula de los polvos obtenidos y genera comportamiento magnético en este ferroeléctrico.

Palabras clave: Multiferroico, ferroelectrico, perovskita, combustión.

Effect of BiFeO_3 on the properties of the ferroelectric system lead free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

In order to obtain a multiferroic material, powders and ceramic pieces, of the lead-free ferroelectric $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{FeO}_3$ (KNN-BLFO) ($x = 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025$) system were prepared using the combustion reaction method. For all the studied perovskite phase, stoichiometries feature KNN was obtained. Using characterisation techniques, it was determined that the BLFO is incorporated in the crystal structure of KNN without modifying present a phase transition. Moreover, It was also proved that the addition of the BLFO to KNN, alters the particle size of the obtained powders and generates magnetic behavior in this ferroelectric.

Keywords: Multiferroic, ferroelectric perovskite combustion.

Cómo citar este artículo: Pinza N., Billy; Gaona J., Sonia; Raigoza C. F. V. (2014): Efecto del BiFeO_3 en las propiedades del sistema ferroeléctrico libre de plomo $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 53 (5): 240-248. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.292014>

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los enfoques prometedores para crear nuevos materiales es la combinación de diferentes propiedades físicas en un material para aumentar su funcionalidad. El acoplamiento entre los parámetros de orden magnético y ferroeléctrico puede conducir a efectos magnetoelectrónicos, en los que la magnetización puede ser modificada por la aplicación de un campo eléctrico y viceversa. A la fecha han sido identificados relativamente pocos materiales multiferroicos, y en los que se conocen, el mecanismo que subyace a su ferroelectricidad es a menudo poco convencional [1]. El niobato de potasio y sodio, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN), se ha considerado un buen candidato para la fabricación de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo debido a su buena respuesta piezoeléctrica y la relativamente alta temperatura de Curie $\sim 420^\circ\text{C}$ [2]. Sin embargo, es muy difícil sinterizar cerámicas piezoeléctricas basadas en KNN debido a la volatilidad del Na y del K y a su alta reactividad con la humedad. Por otro lado el BiFeO_3 es un compuesto multiferroico muy utilizado recientemente debido a que sus temperaturas de transición eléctrica y magnética, están encima de la temperatura ambiente ($T_C \sim 820-850^\circ\text{C}$, $T_N = 370^\circ\text{C}$) siendo un óptimo candidato para el

desarrollo de aplicaciones. Uno de los grandes problemas con este compuesto es la presencia de impurezas que aumentan la conductividad eléctrica, enmascarando el fenómeno de la ferroelectricidad [3]. Por otro lado, el BiFeO_3 (BFO) se ha usado como dopante del KNN para formar contorno de fase morfológico (CFM) romboédrico-ortorrómbico [4]. Sin embargo, la solubilidad del BFO en KNN es pequeña, lo que se atribuye a la gran diferencia estructural entre ambos materiales (BFO romboédrico y KNN ortorrómbico); para aumentar la solubilidad del BFO en el KNN puede ser útil la sustitución del sitio A por lantano ya que puede desviar su estructura de romboédrica a tetragonal/ortorrómbica a temperatura ambiente, por ejemplo, la estructura del sistema $(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{FeO}_3$ (BLFO) es tetragonal [4]. La obtención de cerámicas densas basadas en KNN depende fuertemente de las características del polvo de partida, por esto deben utilizarse métodos de síntesis que garanticen el control estequiométrico, disminución de la temperatura de síntesis y sinterización, la reproducibilidad, etc. El método de reacción por combustión se destaca como un importante y moderno procedimiento para la síntesis instantánea de óxidos cerámicos multicomponentes,

cristalinos, submicrométricos y con distribución de tamaño de partícula estrecha, por lo que centenas de compuestos con buenas características pueden ser obtenidos satisfactoriamente, entre ellos ferritas, mullita, aluminatos de litio, zirconia, perovskitas, titanatos, etc [5]. La síntesis por combustión es un proceso muy simple, que utiliza una reacción química muy rápida y exotérmica para formar el producto deseado. La característica principal de este proceso es que el calor requerido para conducir la reacción es suplido por la propia reacción y no a partir de una fuente externa [6]. En las reacciones vía combustión, los reactivos utilizados son normalmente nitratos y carbonatos metálicos como fuentes de cationes y el combustible como agente reductor. Entre los combustibles más utilizados se pueden enumerar la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), TFTA ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_2$), ODH ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$), etc [7]. En el desarrollo de esta investigación se estudió el efecto del BLFO sobre las propiedades estructurales, microestructurales, eléctricas y magnéticas del sistema ferroeléctrico KNN. Los polvos cerámicos sintetizados a través del método de reacción por combustión fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y la caracterización magnética se realizó a través del análisis de curvas de magnetización vs. campo magnético aplicado, la caracterización eléctrica fue realizada en las cerámicas obtenidas a partir de los polvos cerámicos sintetizados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la obtención de los polvos cerámicos del sistema KNN-xBLFO a través del método de síntesis de reacción por combustión se emplearon los siguientes precursores: nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, RA- Chemicals, 98 %), carbonato de potasio (K_2CO_3 , Aldrich), hidróxido de sodio (NaOH) min. 99 %, nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Aldrich, 97 %), acetato de lantano ($(\text{La}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, Aldrich, 97 %) y oxalato amoniacal de niobio ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, CBMM). Inicialmente se obtienen soluciones transparentes de todos los precursores, lo que indica la no formación de precipitados, para esto todos los precursores fueron disueltos en una disolución de agua y ácido nítrico (HNO_3), excepto el hidróxido de sodio que es soluble en agua. Como combustible fue usado una mezcla de urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Merck 99.5 %)/glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COH}$, Merck 98 %) con relación 50/50, que fue diluido en agua hasta obtener una completa disolución. Una vez obtenidas las soluciones transparentes se procede a adicionarlas en un crisol de sílica vítrea sobre una plancha calefactora a una temperatura de 200 °C en continua agitación a ~300 r.p.m para favorecer las reacciones de poliesterificación y por lo tanto la conformación de la resina. Posteriormente, la resina se llevó a un horno precalentado a una temperatura de ~600 °C por dos horas con el fin de llevar a cabo la reacción por combustión y obtener polvos de fácil molienda. Para eliminar el material orgánico, residuo del proceso de síntesis, se realizó tratamiento térmico a una temperatura de ~700 °C durante 4 horas para así garantizar la total eliminación de este material y favorecer la formación de las fases deseadas.

Los polvos cerámicos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) utilizando el espectrofotómetro Thermo Electron Nicolet

IR200. La microestructura de los polvos cerámicos obtenidos fue analizada utilizando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL-JEM 1200 EX. Las fases presentes en los polvos cerámicos fueron caracterizadas mediante difracción de rayos-X utilizando para esto el difractómetro X'pertPRO marca PANalytical, para el análisis se usó la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y 1,5 kW. Para la identificación de fases sintetizadas se midieron e interpretaron patrones obtenidos con paso $2\theta=0.02^\circ$, intervalo angular $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ y tiempo por paso de 2,5 s. Para analizar las fases presentes en el difractograma y hacer el ajuste necesario para conocer las características cristalográficas de las mismas se utilizó el programa GSAS [8]. Para la determinación del área superficial, los polvos cerámicos fueron tratados a 100 °C durante 24 h, se aplicó el método convencional de adsorción de N_2 (método BET) realizado en un equipo Micromeritics-Gemini 2370. Con los valores experimentales del área superficial se determinó el tamaño promedio de partícula a partir de la relación geométrica dada por la siguiente ecuación [9]:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} * \rho} \quad (1)$$

Donde D_{BET} es el diámetro medio de partículas, S_{BET} es área superficial específica y ρ es la densidad teórica.

Las medidas de magnetización en función del campo, fueron realizadas en un sistema Physical Property Measurement System (PPMS) modelo 6000 en su modo VSM (Magnetómetro de Muestra Vibrante). Para realizar la medida, el polvo cerámico es encapsulado en un porta-muestras plástico y éste a su vez se ajusta de tal forma que quede centrado en el interior de un soporte de latón. Hecho esto, se adhiere el holder a una varilla plástica y se introduce la muestra al interior de la bobina del VSM.

Los polvos cerámicos del sistema KNN-xBLFO fueron conformados en piezas cerámicas por el método de colado o slip casting, método versátil que permite obtener formas complejas de pequeño espesor, garantizando una superficie de calidad, densidad óptima y uniformidad. Para la obtención de la barbotina es necesario realizar un cálculo tanto de sólidos como de líquidos (polvo cerámico, agua destilada y defloculante). Este cálculo se hace a partir de la ecuación (2) que relaciona las densidades y concentraciones del KNN, agua destilada y la densidad óptima de una barbotina que contiene un óxido; de esta serie de cálculos se obtienen cantidades tanto de sólidos como de líquidos y por lo tanto se procede a mezclar los polvos cerámicos de KNN-xBLFO con una pequeña cantidad de agua destilada, buscando que sus partículas sean estabilizadas en la suspensión debido a la presencia de un defloculante, aditivo que evita que las partículas se aglomeren, manteniéndolas en suspensión y modificando el comportamiento reológico del sistema, buscando que la barbotina adquiera una viscosidad adecuada con la menor cantidad de agua. En el proceso cambia la carga eléctrica de la superficie de las partículas, ocasionando un incremento en las fuerzas repulsivas evitando la atracción entre ellas [10]. Para garantizar una barbotina estable que contenga un óxido se ha reportado en la literatura un valor ideal de densidad de 2.5 g/cm³ [11].

$$\frac{1}{2.5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = \frac{[H_2O]}{\text{densidad teórica del agua}} + \frac{[KNN]}{\text{densidad del KNN}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{2.5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = \frac{[H_2O]}{1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} + \frac{[KNN]}{4.5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \quad (3)$$

$$1 = [H_2O] + [KNN] \quad (4)$$

$$0.4 = 1 - [KNN] + 0.222[KNN] \quad (5)$$

$$\frac{0.6}{0.778} = [KNN] \quad (6)$$

$$0.77 = [KNN] \quad (7)$$

$$77 \% = [KNN] \quad (8)$$

De acuerdo a lo anterior y teniendo en cuenta que la densidad se expresa como $\frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$, para la preparación de

5ml de barbotina, con una densidad de 2.5 g/cm^3 , que es el valor ideal de una barbotina estable que contenga un óxido se requieren 9.6 g de KNN en 1.1 ml de agua. Mediante este método se conformaron pastillas de 10 mm de diámetro y ~3 mm de espesor, para esto se utilizó un molde de aluminio, donde se depositó una cantidad apropiada de barbotina teniendo en cuenta que esta no reboce los bordes del molde. Una vez depositada la cantidad adecuada de barbotina se deja en reposo por 24 horas, luego se procede a retirar las piezas del molde. Para garantizar una densidad apropiada de las piezas cerámicas para la caracterización eléctrica se optimizaron parámetros tales como tiempo y temperatura de sinterización buscando un valor de densidad cercano al teórico (4.5 g/cm^3). Las muestras en forma de cilindro fueron posteriormente sinterizadas. Con el objetivo de determinar las propiedades dieléctricas, las pastillas sinterizadas se pulieron y fueron depositados electrodos de oro en ambas caras mediante el método de evaporación catódica o Sputtering. Las medidas dieléctricas y se realizaron utilizando un impedancímetro marca Solartron SI 1260 Impedance/Gain-phase Analyzer.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros FTIR de los polvos cerámicos del sistema KNN-xBLFO obtenidos para las diferentes concentraciones estudiadas ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$ y 0.025) que fueron tratadas térmicamente a 700°C por 4 horas, se muestran en la figura 1.

Se puede observar que los espectros correspondientes a los polvos cerámicos sintetizados presentan regiones características, la primera región está ubicada entre $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ y es atribuida a enlaces O-H [12] posiblemente asociados al modo de flexión del grupo H-O-H del agua [13], la ubicada a $\sim 1637 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie de las muestras [14], la banda a $\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ pertenece a los modos vibracionales del C-O absorbido del CO_2 del aire [15] y entre 900 cm^{-1} y 400 cm^{-1} encontramos la zona de interés de las muestras, relacionada con

Figura 1. Espectro IR de los polvos cerámicos de KNN-xBLFO con x: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.015 (e) 0.002 y (f) 0.025.

enlaces correspondientes a los iones metálicos que conforman la estructura, para hacer un análisis detallado de esta zona, se realizó un proceso de deconvolución que presenta el detalle de las bandas correspondientes y se muestra en la figura 2.

En la figura 2 (a), correspondiente al KNN puro, se presenta una banda alrededor de $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ que pertenece al modo vibracional del NaNbO_3 y/o KNbO_3 [16], la banda alrededor de $\sim 768 \text{ cm}^{-1}$ está asociada al modo vibracional del enlace Nb-O del octaedro NbO_6 [17] y la banda alrededor de $\sim 662 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración del octaedro NbO_6 , indicando la existencia de la fase perovskita [18, 19]. Cuando el KNN se dopa con 0.5 % de BLFO (figura 2 (b)), las bandas anteriormente mencionadas experimentan un corrimiento y aparecen nuevas bandas. Las bandas ubicadas a $\sim 768 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 662 \text{ cm}^{-1}$ experimentan un corrimiento a 760 cm^{-1} , 657 cm^{-1} respectivamente, esto puede ser debido a la sustitución catiónica de potasio y sodio por bismuto ya que la diferencia de radios iónicos es significativa; ($r_K=138\text{pm}$, $r_{Na}=102\text{pm}$ y $r_{Bi}=96\text{pm}$) [13]. Además de ese corrimiento, aparecen nuevas bandas ubicadas a $\sim 534 \text{ cm}^{-1}$ la cual está asociada al modo vibracional del enlace Fe-O tipo stretching [20], este tipo de vibraciones también son propias del octaedro FeO_6 presente en el sistema BLFO y a $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ se presenta una banda que corresponde a la vibración de los cationes en la coordinación octaédrica [21]. Cuando x toma el valor de 1.5 % (figura 2(c)) no hay una diferencia significativa con el dopaje correspondiente al 0.5 %. Para el mayor dopaje utilizado, 2.5 %, la deconvolución realizada al espectro se presenta en la gráfica 2(d); en ella se evidencia un corrimiento y simultáneamente la aparición de una nueva banda. Las bandas de 656 cm^{-1} , 579 cm^{-1} , 537 cm^{-1} se desplazan a 688 cm^{-1} , 590 cm^{-1} y 540 cm^{-1} y aparece una nueva banda a 811 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional del enlace Bi-O. El desplazamiento experimentado por las bandas de absorción, cuando aumenta el porcentaje del dopante, puede ser debido a: (i) el aumento de la presión química resultado de la diferencia en los radios iónicos de los cationes sustituyentes y los de la red hospedera [22], (ii) a la diferencia de las masas atómicas del Bi (208.98 g/mol) y Fe (55.85 g/mol) en relación a la red del KNN, compuesta por K (39.09

Figura 2. Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de polvos cerámicos de KNN-xBLFO para diferentes valores de x: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.015 y (d) 0.025.

g/mol), Na (22,99 g/mol) y Nb (92,91 g/mol) esto es debido a que la frecuencia es proporcional a $\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ donde k es la constante

de fuerza relacionada con los enlaces presentes y μ la masa reducida [23], (iii) al ordenamiento catiónico en posiciones no equivalentes [24]. La aparición de nuevas bandas puede deberse al ordenamiento catiónico en posiciones equivalente y/o a la distorsión de la celda unitaria [24]. La figura 3 presenta el comportamiento del área integrada en función de la concentración molar del dopante; el comportamiento del gráfico corresponde a un análisis de carácter cualitativo el cual nos permite evidenciar como son afectados los modos de vibración de los enlaces presentes en la estructura por la incorporación del agente dopante.

En la figura 4 se presentan los difractogramas de rayos X que corresponden a polvos cerámicos de KNN-xBLFO sintetizados por el método de reacción por combustión y con tratamiento térmico posterior de 700 °C durante 4 horas.

En todos los difractogramas se observa que la fase cristalina mayoritaria corresponde a la estructura perovskita identificada mediante el PDF-77-0038 (Na_{0,35}K_{0,65}NbO₃). Además se evidencia la presencia de fases no deseadas para las mayores concentraciones de BLFO (2 % y 2.5 %). La presencia

Figura 3. Evolución del área integrada de los modos vibracionales en función de la incorporación de dopante.

de las fases secundarias refleja que existen fases transitorias entre los polvos obtenidos en el proceso de síntesis y la fase buscada (perovskita) lo que se pudo corroborar al someter los polvos a un tratamiento térmico a una temperatura mayor

Figura 4. Difractogramas de rayos X de polvos cerámicos del sistema KNN-xBLFO calcinados a 700 °C durante 4h, correspondientes a: (a) PDF 77-0038 ($\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.65}\text{NbO}_3$) y a un porcentaje BLFO de: (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.015 (e) 0.02 y (f) 0.025

Figura 5. Difractogramas de rayos X de los polvos de KNN-xBLFO calcinados a diferentes temperaturas, con x: (a) 0.02 y 700 °C, (b) 0.02 y 800 °C, (c) 0.025 y 700 °C y (d) 0.025 y 800 °C.

Figura 6. Difractogramas de la figura 4, donde se presentan los rangos entre: (a) 44° a 59° y (b) 44° a 48°.

(800 °C/4 horas), cuyo difractograma se presenta en la figura 5; de lo anterior concluimos que la formación de la solución sólida para concentraciones mayores al 1.5 % de BLFO, no se logra a temperaturas menores a 800 °C.

Estudios de difusión realizados en el KNN, confirman que los iones de Na^+ y K^+ difunden en Nb_2O_5 y no a la inversa [25], el tratamiento térmico realizado en un rango de temperatura entre 500 °C y 700 °C durante 48 h, revelaron que las reacciones ocurren por la difusión acoplada de iones alcalinos y del oxígeno en el óxido de niobio. La primera fase que se forma en la pareja $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ es el $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ a 500 °C, y la fase perovskita sólo se forma en la interfase $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ a 700 °C. En la reacción entre K_2CO_3 y Nb_2O_5 a 600° se forman el $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$ y el $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ además de la fase perovskita KNbO_3 [26]. Se ha reportado que los iones de Na^+ difunden en el Nb_2O_5 más rápidamente que los iones K^+ , lo que puede explicarse por las diferencias de los radios iónicos del Na^+ y K^+ [25]. Análisis de difracción de rayos X también han demostrado la existencia de varios compuestos intermedios como $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

$\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$, $\text{K}_{5.75}\text{Nb}_{10.85}\text{O}_{30}$ [25]. En la literatura se asocia la presencia de la fase K_3NbO_4 durante la obtención del KNN, a la evaporación del K_2O [27]. En la figura 6, se presentan los picos presentes en el difractograma de la figura 4, entre 44° y 48°, donde se ve claramente que experimentan un corrimiento a ángulos mayores (figura 6a), relacionado con la disminución de los parámetros de red [28] como cambios en las fases presentes. En la figura 6b además del corrimiento del pico se ve claramente que el KNN experimenta una transición de fase cuando se adiciona el dopante.

Ya que el sistema estudiado en esta investigación es una solución sólida entre el KNN y el BLFO, para analizar el tipo de simetría existente se realizó un estudio detallado de los difractogramas correspondientes a todas las composiciones obtenidas, mediante el programa GSAS [88]. En la figura 7 se presenta el ajuste realizado al difractograma correspondiente al sistema KNN-xBLFO ($x = 0.5\%$), presentado en la figura 4.

En la figura 7 se puede evidenciar la coexistencia de las fases monoclinica y ortorrómbica con grupos espaciales

Figura 7. Refinamiento Rietveld de los difractogramas de KNN-xBLFO mediante el programa GSAS, para un valor de x de 0.005.

Figura 8. Micrografías de transmisión de polvos de KNN-xBLFO con x:(a) 0,(b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.015 (e) 0.02 y (f) 0.025

TABLA 1. PORCENTAJES DE FASES Y PARÁMETROS DE RED DEL SISTEMA KNN-xBLFO PARA x= 0.005, 0.015 Y 0.025

Porcentaje de BLFO	Fases presentes	% Fase	Parámetros de red		
			a	b	c
0.005	Monoclínica	76	8.128	7.806	7.824
	Ortorrónica	24	5.662	3.979	5.673
0.015	Monoclínica	69	7.883	7.713	7.811
	Ortorrónica	31	5.657	3.967	5.663
0.025	Monoclínica	57	7.788	7.792	7.783
	Ortorrónica	43	5.647	3.951	5.721

P1m1 y Bmm2 respectivamente; en la tabla 1 se presenta el porcentaje calculado de cada una de estas fases para el KNN-xBLFO con x= 0.005, 0.015 y 0.025, también se presentan los respectivos parámetros de red.

En la figura 8 se presentan las micrografías de transmisión de los polvos cerámicos de KNN dopados con diferentes concentraciones de BLFO y tratados térmicamente a 700 °C por 4 horas.

Todas las muestras presentan partículas con forma de paralelepípedo y tamaño nanométrico (<200nm); en ellas se ve claramente que el contenido de BLFO afecta el tamaño de partícula, ya que al aumentar su porcentaje, el tamaño de partícula disminuye y sus bordes se tornan más suaves; también se hace más notable la presencia de aglomerados. En la tabla 2 se puede observar el cambio presentado en la superficie específica de los polvos de KNN dopados con BLFO para algunas de las composiciones estudiadas, donde se puede ver claramente que a medida que se incrementa la concentración de BLFO el valor de la superficie se incrementa, lo que confirma lo observado en las micrografías.

Las muestras obtenidas por el método de slip casting fueron sinterizadas entre 950 °C y 1100 °C utilizando una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y un tiempo de patamar entre una y cuatro horas. La máxima densidad obtenida fue de 4.25 g/cm³ (94 % de la densidad teórica) sinterizando las muestras a una temperatura de 1000°C por 3 horas, estas muestras fueron

TABLA 2. VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PARA POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA KNN-xBLFO PARA ALGUNAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS.

x	Superficie específica
0.005	1.15 m ² /g
0.010	7.12 m ² /g
0.015	9.52 m ² /g
0.020	55.02 m ² /g

caracterizadas por espectroscopia de impedancia compleja. La parte real e imaginaria de la constante dieléctrica en función de la frecuencia se muestra en la figura 9 donde se observa la existencia de un mecanismo de relajación simple en el rango de frecuencias analizado, se observa que para frecuencias menores a 10⁵ Hz la componente real disminuye monótonamente hasta alcanzar un comportamiento casi constante para frecuencias mayores a 10⁵ Hz, mientras que la componente imaginaria pasa por un valor máximo. El comportamiento de ε' y ε'' en función de la frecuencia se ajusta al modelo de Debye [29]; este modelo asume dipolos no interactuantes, los dipolos sólo interactúan con el campo aplicado y no entre sí; cuando el campo deja de actuar la polarización decae exponencialmente

de la forma $P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ [30]. En este modelo tenemos que

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{y} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \text{donde el tiempo}$$

de relajación está dado por $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$, donde U es la energía necesaria para orientar los dipolos [30]. Un aspecto interesante se deriva del hecho que es frecuente encontrar en la variación de ε'' con la frecuencia una serie de picos (picos de absorción de energía) separados por regiones en las que tiene un valor nulo, los picos se encuentran para una frecuencia característica

ω ; ε'' tiene un máximo para $\omega = \frac{1}{\tau}$ [31, 32].

Figura 9. Curvas de constante dieléctrica real e imaginaria, en función de la frecuencia, correspondientes al sistema KNN-xBLFO con x : 0.01.

En la figura 10 se muestran las gráficas de constante dieléctrica (ε') en función de la temperatura correspondientes al sistema KNN-xBLFO, el rango de temperatura analizado varía entre 100 °C y 350 °C. Las curvas 10 (a y b) con concentraciones de dopante de 0.05 % y 0.1 % presentan una transición de fase a ~275 °C. El KNN puro experimenta dos transiciones de fase por encima de la temperatura ambiente; la primera transición, de ortorrómbica a tetragonal (T_{O-T}), ocurre a ~200 °C; la segunda, de tetragonal a cúbica (T_{T-C}), se presenta a ~420 °C (T_C) [33]. Algunos autores han reportado que la adición de dopantes al KNN genera una modificación en el valor de T_{O-T} a valores cercanos a la temperatura ambiente y de T_C a ~315 °C [34, 35, 36]; se ha encontrado que el dopaje puede disminuir T_C hasta ~270 °C [37]. En estas figuras se puede también evidenciar

que a medida que se incrementa la concentración de BLFO el valor de ε' decrece considerablemente. Con la inclusión de iones de Bi^{3+} y Fe^{3+} se reduce el número de iones de K^+ , Na^+ y Nb^{5+} y a su vez se reduce el número de pares electrón-hueco, lo que origina la disminución del número de portadores y las especies cargadas son acumuladas en los contornos de grano. Además la resistencia en los contornos de grano se incrementa y así disminuye la probabilidad de que especies cargadas se muevan a través de los contornos de grano. El resultado será la reducción de portadores y de la polarización dieléctrica, manifestándose en bajos valores de constante dieléctrica en composiciones ricas de BLFO [38]. Cuando el KNN es dopado con un 2 % de BLFO, no se percibe ninguna transición de fase en el rango temperatura analizada y al igual que para las gráficas 10 (a y b) al incrementarse la frecuencia y la temperatura, disminuye la constante dieléctrica.

En las figuras 10, puede observarse también que los valores de la constante dieléctrica cambian a temperaturas altas cuando se incrementa la frecuencia, reflejando el típico comportamiento de un relaxor ferroeléctrico [39]. Las investigaciones realizadas sobre el fenómeno relaxor, han dado origen a diversas interpretaciones físicas y/o estructurales. El comportamiento puede ser explicado con base en las fluctuaciones composicionales y/o aleatoriedad en los campos eléctricos locales y transiciones de fase inducidas por tensiones, debido a la distribución aleatoria de los iones que ocupan el sitio B dentro de la estructura [40]. Uchino y colaboradores propusieron una ley de Curie-Weiss modificada (también llamada función de Uchino-Nourma) para estimar el grado del relaxor y está definida por la siguiente ecuación [41]:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (9)$$

En la expresión anterior C es la constante de Curie y γ es el coeficiente que mide el carácter difuso; $\gamma=1$ y 2, representan un sistema ferroeléctrico normal y un sistema ferroeléctrico-relaxor ideal, respectivamente. En nuestro caso, el gráfico

de $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m}\right)$ vs. $\ln(T - T_m)$ a 12.5 kHz, para $x=0.005$ y 0.01,

mostraron un carácter cercano al lineal (figura 11). Para estos valores el valor de γ se calculó del ajuste lineal de los datos, arrojando para γ valores de 1.41 y 1.48 para $x=0.005$ y 0.01, respectivamente, comprobando así el carácter relaxor para estas dos composiciones.

Figura 10. Constante dieléctrica vs Temperatura, correspondientes al sistema KNN-xBLFO con x : (a) 0.005, (b) 0.010, (c) 0.020

Figura 11. $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ a 12.5 kHz para el sistema KNN-xBLFO con x: (a) 0.005, (b) 0.010 como una función de $\ln(T - T_m)$.

En la figura 12 se muestran las curvas de magnetización vs campo magnético (M-H) realizadas a temperatura ambiente (~298K) con un barrido entre -10 y 10 kOe, para las muestras de KNN dopadas con 1 % y 2 % de BLFO. El fin de esta caracterización fue la de determinar la respuesta magnética

del KNN con la inclusión del BLFO dentro de su estructura cristalina. Se puede observar que para la concentración de dopante de 1 % (figura 10a) aparece una anomalía, mostrando la naturaleza diamagnética para esta composición [42]. Cuando el KNN se dopa con 2 % de BLFO se obtiene una pequeña respuesta ferromagnética con una curva de histéresis definida, lo que indica que con este porcentaje de BLFO el sistema adquiere un comportamiento ferromagnético. La parte ampliada de la curva M-H (figura 12b) obtenida, permite observar una magnetización remanente de aproximadamente 0.0003 emu/g y un campo coercitivo de ~ 40 Oe.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos podemos concluir que el método reacción por combustión permitió la obtención de la fase perovskita para el sistema de interés en todas las estequiometrias estudiadas, esto evidencia que la homogeneidad a nivel molecular alcanzada en este método favorece la formación de la fase deseada, obteniéndose partículas con forma de paralelepípedo y de tamaño manométrico. Mediante el análisis de los espectros de infrarrojo se observó que la sustitución de los cationes K⁺ y Na⁺ por Bi⁺³, Nb⁺⁵ por Fe⁺³ afecta los enlaces presentes en la estructura perovskita. La difracción de rayos-X permite apreciar la variación de los parámetros de red de la estructura cristalina como resultado de la diferencia de tamaño de los cationes y mediante el ajuste realizado mediante el programa GSAS se pudo calcular las fases presentes para cada composición. Los sistemas estudiados presentan comportamiento ferroeléctrico, reflejado en su respuesta dieléctrica y comportamiento ferromagnético reflejado en las curvas de histéresis magnética para dopajes de BLFO mayores y/o iguales a 2 %.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación y a la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM)

Figura 12. Curvas de magnetización vs campo magnético, para el sistema KNN-xBLFO con x: (a) 0.01 y (b) 0.02

por la donación del oxalato amoniacal de niobio utilizado en este estudio.

REFERENCIAS

- Fruth, V.; Mitoseriu, L.; Berger, D.; Ianculescu, A.; Matei, C.; Preda, S.; Zaharescu, M.; (2007): Preparation and characterization of BiFeO₃ ceramic. *Prog. Solid State Ch.*, 35 (2-4): 193-202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.019>
- Sun, X.; Chen, J.; Yu, R.; Xing, X.; Qiao, L.; Liu, G.; (2008): BiFeO₃-doped (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 9 (2): 1468-6996. <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/9/2/025004>
- Valant, M.; Axelsson, A-K; Alford, N.; (2007): Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃, *Chem. Mater.*, 19 (22): 5431-5436. <http://dx.doi.org/10.1021/cm071730+>
- Chong Zhang, C.; Chen, Z.; Ji, W-J.; Wang, L.; Chen, Y. B.; Yao, S-H.; Zhang, S-T.; Chen, Y-F.; (2011): Crystal structures and electrical properties of (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xBi_{0.8}La_{0.2}FeO₃ lead-free, ceramics. *J. Alloy. Compd.* 509 (5): 2425-2429. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.037>
- Moore, J. J.; Feng, H. J.; (1995): Combustion synthesis of advanced materials: Part I: reaction parameters. *Prog. Mater. Sci.*, 39 (4-5): 275-316. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00011-5](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425(94)00011-5)
- Patil, K.C.; Aruna, S. T.; Ekambaram, S.; (1997): Combustion synthesis. *Curr. Opin. Solid St. M.* 2 (2): 158-165. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80060-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80060-5)
- Kiminami, R. H. G. A., (2001): Combustion and synthesis of nanopowder ceramic powders. *Kona Powder and Particle*, 19: 156-165.
- Larson A. C. and Von Dreele R. B., (2004): General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- IUPAC. Manual of symbols and terminology, (1972): Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 31: 578.
- Xavier, E.; Introducción al comportamiento de las pastas cerámicas. Obtenida el 3 de octubre de 2006, de <http://www.cnpmil.org/html/memorias.asp>.
- Moreno Botella, R.; (2005): Reología de suspensiones cerámicas, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid.
- Chen, Z.; Hu, J.; Lu, Z.; He, X.; (2011): Low-temperature preparation of lanthanum-doped BiFeO₃ crystallites by a sol-gel hydrothermal method, *Ceram. Int.*, 37 (7): 2359-2364. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.08>
- Anacona, O. E.; García, D.; Kiminami, R. H.G.A.; Raigoza, C. F. V.; (2013): Efecto de la temperatura en las propiedades de polvos cerámicos de K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ obtenidos por el método de reacción por combustión, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 33 (1): 108-115.
- Linares, C. F.; Figueredo, E.; Peraza, D.; González, G.; Ocanto, F.; (2014): Efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores NiMo/Zn-hidroxiapatitas en la reacción de hidrodesulfurización de tiofeno, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 34(1): 66-75.
- Wang, C.; Hou, Y.; Ge, H.; Zhu, M.; Wang, H.; Yan, H.; (2008): Sol-gel synthesis and characterization of lead-free LKNK nanocrystalline powder, *J. Cryst. Growth*, 310 (22): 4635-4639. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.08.042>
- Nakamoto, K.; (1997): Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A. 5th edition, 223.
- Shanker, V.; Samal, S. L.; Pradhan, G. K.; Chandrabhas, N.; Ganguli, A. K.; (2009): Nanocrystalline NaNbO₃ and NaTaO₃: Rietveld studies, Raman spectroscopy and dielectric properties. *Solid State Sci.*, 11 (2): 562-569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.08.001>
- Farmer, V. C.; (1997): The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society*, pp. 412-413.
- Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; (2007): Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation. *J. Catal.*, 247 (1): 68-77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.12.022>
- Almeida, E. F.; de Paiva, J. A. C.; de Araújo, M. A. B.; Araújo, E. B.; Eiras, J. A.; Sombra, A. S. B.; (1998): Structure of iron niobophosphate glasses investigated by DTA, infrared and Mössbauer spectroscopy, *J. Phys.-Condens. Mat.*, 10 (34): 7511-7518. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/10/34/005>
- Saeid, F.; Masoumeh, Z.; (2009): Bismuth ferrite (BiFeO₃) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 299 (1-2): 18-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.013>
- Kumar, P.; Kar, M.; (2014): Effect of Structural Transition on Magnetic and Dielectric Properties of La and Mn co-substituted BiFeO₃ Ceramics. Obtenida el 10 de septiembre de 2014, de <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1404/1404.3025.pdf>.
- Karthik, T.; Durga Rao, T.; Srinivas, A.; Asthana, S. A-Site Cation disorder and Size variance effects on the physical properties of multiferroic Bi_{0.9}RE_{0.1}FeO₃ Ceramics (RE = Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺), Obtenida el 10 de septiembre de 2014, de <http://arxiv.org/abs/1206.5606>
- Farmer, V. C.; (1977): *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, pp.88-93.
- Smeltere, I.; (2013): Lead-free ferroelectric ceramics based on alkali niobates, Tesis doctoral, Riga Technical University, Latvia.
- Malic, B.; Bencan, A.; Rojac, T.; Kosec, M.; (2008): Lead-free Piezoelectrics Based on Alkaline Niobates: Synthesis, Sintering and Microstructure. *Acta Chim. Slov.*, 55 (4): 719-726.
- Ramajo, L.; Reboredo, M. M.; Castro, M. S.; (2011): Influencia de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades dieléctricas y microestructurales de cerámicos de K_{1/2}Na_{1/2}NbO₃. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 50 (1): 9-14.
- Cullity, B.; (1978): Determination of Crystal Structure, Elements of X-ray diffraction, Addison Wesley Publishing Company, Massachusetts, 340.
- Peláiz-Barranco, A.; Guerra, J. D. S.; Dielectric Relaxation Phenomenon in Ferroelectric Perovskite-related Structures, Obtenida el 9 de septiembre de 2014, de <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/12496.pdf>.
- López, N. R.; Peláiz-Barranco, A.; Calderón, P. F.; (2002): Conductividad y transiciones de fase en sistemas ferroeléctricos, *R. Cuba Fis.* 19 (2):132-137.
- Elissalde, C.; Ravez, J.; (2001): Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations, *J. Mater. Chem.*, 11 (8): 1957-1967. <http://dx.doi.org/10.1039/B010117F>
- Albella, J. M.; Martínez, J. M.; Física de dieléctricos: Aplicación a los materiales y dispositivos electrónicos, Marcombo Boixareu Editores, Barcelona-México, 1984.
- Kumar, P.; Pattanaik, M.; Sonia; (2013): Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramics near 50/50 MPB, *Ceram. Int.*, 39 (1): 65-69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.093>
- Sutapun, M.; Huang, Ch-Ch.; Cann, D. P.; Vittayakorn, N.; (2009): Phase transitional behavior and dielectric properties of lead free (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-xBi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramics, *J. Alloys Compd.*, 479 (1-2): 462-466. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.096>
- Ramajo, L.; Parra, R.; Ramirez, M. A. S.; Castro, M. S.; (2011): Electrical and microstructural properties of CaTiO₃-doped K_{1/2}Na_{1/2}NbO₃-lead free ceramics, *Bull. Mater. Sci.*, 34 (6): 1213-1217. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-011-0241-y>
- Xiao, D.; Zhu, J.; (2010): Effect of Doping Ions on the Properties of KNN-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Ferroelectr.*, 404 (1): 10-18. <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2010.481983>
- Rubio-Marcos, F.; (2009): Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃: relación entre la estructura y las propiedades eléctricas. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- Veena Gopalan E.; On the Synthesis and Multifunctional Properties of some Nanocrystalline Spinel Ferrites and Magnetic Nanocomposites, Thesis for the award of the degree of Doctor of Philosophy, Cochin University of Science and Technology, Cochin, India, 2009.
- Jia, D-C.; Xu, J-H.; Ke, H.; Wang, W.; Zhou, Y.; (2009): Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (14): 3099-3103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.023>
- Bensemma, N.; Taïbi, K.; (2014): Relaxor behavior in lead-free Ba(Ti_{1-x}Sc_{x/2}Nb_{x/2})O₃ ceramics, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2 (2): 132-137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2014.01.011>
- Cho, C-W.; Lee, M. R.; Jang, J. Y.; Lee, S. H.; Kim, D. J.; Park, S.; Bae, J.S.; Bu, S. D.; Cha, S.; Huh, J.; (2012): Ferroelectric relaxor properties of (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xBa_{0.5}Ca_{0.5}TiO₃ ceramics, *Curr. Appl. Phys.*, 12 (5): 1266-1271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2012.03.006>
- Lin, Y. B.; Huang, Z. G.; Yang, Y. M.; Wang, S.; Li, S. D.; Zhang, F. M.; Du, Y. W.; (2011): Giant positive magnetoresistance in heterostructure (La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃) coated with YBa₂Cu₃O₇ composites, *Appl. Phys. A*, 104 (1): 143-147. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-010-6082-5>

Recibido: 22/03/2014

Recibida versión corregida: 16/10/2014

Aceptado: 17/10/2014