

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



Tesis:

Síntesis de la serie de materiales polifuncionales
BNT-BCT dopados con Pr^{+3}

Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias

Presenta:

Eric Efren Villanueva Vega

Director de Tesis:

Dr. Juan Cruz Reyes
(Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo †)

Co-Director de Tesis:

Dr. Armando Reyes Montero

Tijuana, B. C.

Junio 2023

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

Folio No.346
Tijuana, B.C., a 19 de mayo, 2023

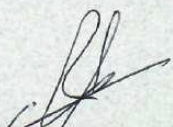
C. Eric Efren Villanueva Vega
Pasante de: Doctorado en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS.

Es propuesto, por los C. Dr. Juan Cruz Reyes y Dr. Armando Reyes Montero
Quienes serán los responsables de la calidad del trabajo que usted presente,
referido al tema “Síntesis de la serie de materiales polifuncionales BNT-BCT
dopados con Pr⁺³”

El cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

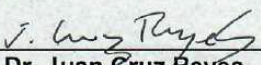
- I. INTRODUCCIÓN
- II. MARCO TEÓRICO
- III. DESARROLLO EXPERIMENTAL
- IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES
- V. CONCLUSIONES
- VI. BIBLIOGRAFIA



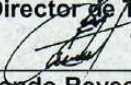
M.C. Roberto Alejandro Reyes Martínez
Director



Dra. Ana Alejandra Ramírez Rodríguez
Sub-Directora



Dr. Juan Cruz Reyes
Director de Tesis



Dr. Armando Reyes Montero
Co-Director de Tesis

DEDICATORIA

La presente Tesis se la dedico a dos personas que, por voluntad de Dios, ya no se encuentran entre nosotros y que sin ellas indiscutiblemente no hubiera sido posible el presente trabajo.

A mi madre Beatriz Vega Che por ser el pilar más importante y apoyo incondicional en cada momento de mis estudios.

Mi director del doctorado, Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo por su invaluable apoyo, enseñanza, consejo y conducción en el camino de la investigación.

...podría escribir más razones de gratitud y homenaje hacia ellos, pero aun así me faltaría palabras para poder expresar mis sentimientos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial a mi Co-Director de Tesis, Dr. Armando Reyes Montero del Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM, por su asesoramiento, enseñanza y consejo en la investigación, así como su ayuda en las diversas mediciones de laboratorio presentadas en esta Tesis. Así como al apoyo recibido por parte del proyecto PAPIIT-UNAM: IA102622.

Al Dr. Federico González García de la UAM Iztapalapa y al Dr. Emilio Pradal Velázquez de la IIM-UNAM por sus valiosas enseñanzas y apoyo en las mediciones para las caracterizaciones ópticas y de conductividad eléctrica, respectivamente.

A la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz y el Dr. Omar Novelo Peralta del Instituto de Investigaciones en Materiales, por las sesiones de SEM y el apoyo en la interpretación de las micrografías y el análisis EDS.

A mis hermanos, amigos y compañeros que me inspiraron y me ayudaron de una u otra forma en la realización de este trabajo.

ÍNDICE

	Página
DEDICATORIA	3
AGRADECIMIENTOS	4
INDICE DE FIGURAS	7
INDICE DE TABLAS	10
RESUMEN	11
ABSTRACT	13
INTRODUCCIÓN	14
1.1 Hipótesis	17
1.2 Justificación	17
1.3 Objetivos	19
1.3.1 Objetivo General	19
1.3.2 Objetivos Específicos	19
1.4 Metas	19
1.5 Impactos	19
1.5.1 Científico	19
1.5.2 Tecnológico	20
1.5.3 Medio Ambiental	20
1.5.4 Social	20
1.5.5 Económico	20
2 MARCO TEÓRICO	21
2.1 La estructura perovskita	21
2.2 Soluciones sólidas	22
2.3 Propiedades eléctricas de cerámicas	26
2.3.1 Dieléctricos	26
2.3.2 Piezoeléctricos	26
2.3.3 Ferroeléctricos	29
2.4 Materiales luminiscentes	31
2.4.1 Tierras raras	32
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 Materiales	35
3.1.1 Disolventes	35

3.1.2	Materias primas	35
3.2	Metodología	36
3.2.1	Síntesis.....	36
3.2.2	Procesamiento y Sinterización de pastillas	38
3.3	Técnicas de caracterización.....	41
3.3.1	Medición de la densidad	41
3.3.2	Difracción de rayos X y refinamiento Rietveld.....	42
3.3.3	Microscopía electrónica de barrido	43
3.3.4	Método iterativo para determinación de parámetros eléctricos.	45
3.3.5	Histéresis Ferroeléctrica	46
3.3.6	Espectroscopia de impedancias.....	47
3.3.7	Espectroscopia de absorción óptica.....	49
3.3.8	Espectroscopia de fotoluminiscencia.	50
4	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	52
4.1	Análisis térmico.....	52
4.2	Caracterización estructural.	54
4.2.1	Difracción de rayos X.....	54
4.2.2	Microscopia electrónica de barrido.....	58
4.3	Evaluación eléctrica	63
4.3.1	Análisis dieléctrico	64
4.3.2	Análisis piezoeléctrico.....	65
4.3.3	Análisis ferroeléctrico.....	72
4.3.4	Conductividad eléctrica.....	74
4.4	Caracterización luminiscente	78
5	CONCLUSIONES.....	82
6	BIBLIOGRAFIA.....	84

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la estructura perovskita [44].	21
Figura 2. Curvas de permitividad dieléctrica en función de las temperaturas de transición de fase del BaTiO ₃ y las direcciones polares equivalentes bajo un campo eléctrico aplicado [44].	23
Figura 3. Esquema de la estructura perovskita de BNT pseudocúbica con el sitio A (Na y Bi) a pesar de que este orden no está definido [53].	24
Figura 4. Diagrama de fase del BNT-BT mostrando el MPB entre las fases ferroeléctricas romboédrica y tetragonal	25
Figura 5. La región morfotrópica (MPB) del sistema 0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.6} (Ba _{0.9} Ca _{0.1})TiO ₃ en un diagrama ternario [15].	25
Figura 6. Ejes coordenados empleados para describir los parámetros piezoeléctricos [55].	28
Figura 7. Fase ferroeléctrica en una celda unitaria de estructura cristalina de perovskita AB ₃ promovido por la dirección de polarización [61].	29
Figura 8. Ciclo de histéresis ferroeléctrico [63].	30
Figura 9. Diagrama de Dieke de iones lantánidos trivalentes [74].	33
Figura 10. Reacción de poliesterificación por el método de Pechini [79].	36
Figura 11. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de la solución sólida BNBCT ₆ :xPr por el método de Pechini.	37
Figura 12. Principio de funcionamiento del molino de bolas. (a) Vista general. (b) sección transversal de un recipiente de molienda [59].	38
Figura 13. Tamaño de partícula vs tiempo de molienda según tipo de mezcla por molino de bolas [59].	39
Figura 14. Cambios que ocurren en el proceso de sinterización. (a) Unión de partículas. (b) Creación de cuellos. (c) Reducción de poros. (d) Desarrollo de límites de grano.	39
Figura 15. Diagrama del proceso de sinterización de la solución sólida BNBCT ₆ :xPr.	40
Figura 16. Balanza analítica con aditamento Kit para la determinación de densidades para balanzas.	41
Figura 17. Difracción de rayos X por planos de átomos (Ley de Bragg) [63].	42
Figura 18. Equipo de difracción de rayos X marca Bruker modelo D8 advanced [87].	43
Figura 19. Interacción del haz de electrones con una muestra.	44
Figura 20. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F [89].	45
Figura 21. Sistema de pruebas ferroeléctricas RT66B de Radiant Technologies, Inc.	47

Figura 22. Espectrofotómetro modelo Cary UV-VIS-NIR [99].	49
Figura 23. Esquema de un espectrómetro para fotoluminiscencia.	50
Figura 24. Espectrómetro de fluorescencia marca Edinburgh Instruments, Series FLSP920 [100].	51
Figura 25. Curva TGA de la muestra BNBCT6:xPr (x=0.5%)	53
Figura 26. Curvas DSC de la muestra BNBCT6:xPr (x=0.5%).	54
Figura 27. Difractogramas de polvos BNBCT6:xPr sintetizados por Pechini a 800°C por 1 hora.	55
Figura 28. Magnificación del pico de difracción 002 donde se observa la afectación del contenido de Pr ³⁺ .	56
Figura 29. a) Patrones DRX de los cerámicos densificados de BNBCT6:xPr a 1100°C por 2 horas.	57
Figura 30. Magnificación en 2θ entre 38-47.5°	58
Figura 31. Micrografías los cerámicos BNBCT6:xPr sinterizados a 1100°C por 2 horas. a) x=0%, b) x=0.1%, c) x=0.3%, d) x=0.5% y e) x=0.7%,	59
Figura 32. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr (x=0) en donde se observa granos de diferente tamaño: grandes (1) y pequeñas (2). b) Espectros EDS de granos pequeños y c) Espectros EDS de granos grandes.	60
Figura 33. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr (x=0.1%). b) Espectros EDS de la muestra correspondiente.	61
Figura 34. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr (x=0.3%). b) Espectros EDS de la muestra correspondiente.	61
Figura 35. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr (x=0.5%). b) Espectros EDS de la muestra correspondiente.	62
Figura 36. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr (x=0.7%). b) Espectros EDS de la muestra correspondiente.	62
Figura 37. a) Permitividad dieléctrica y b) tangente de pérdidas dieléctricas para el BNBCT6:xPr (x=0%) a diferentes frecuencias.	64
Figura 38. a) Permitividades dieléctricas y b) pérdidas para las muestras BNBCT6:xPr a 1kHz.	65
Figura 39. Espectros experimentales y calculados después de la determinación de parámetros, mediante el análisis iterativo de la impedancia compleja para los modos a) radial y b) espesor de un disco delgado polarizado en espesor.	66

Figura 40. Espectro de resonancia radial para la muestra cerámica BNBCT6:xPr con x = 0.5% mol.....	67
Figura 41. Ciclos de histéresis ferroeléctricos de los cerámicos BNBCT6:xPr (x= 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7% mol).....	72
Figura 42. Polarización máxima de las cerámicas BNBCT6:xPr según concentración mol de Pr3 +.....	73
Figura 43. Capacitancias de las cerámicas BNBCT6:xPr según concentración mol de Pr3 +... ..	73
Figura 44. Histéresis ferroeléctrica de la muestra cerámica sin Pr3 + (x=0%) con diferentes campos eléctricos aplicados.	74
Figura 45. Gráficos espectroscópicos para las cerámicas BNBCT6:xPr con x = 0.7 % mol a 300, 400, 500 and 600 °C de a) Z * and b) de Z''and M''. El recuadro de dentro la figura del inciso a muestra la respuesta eléctrica a temperaturas más altas.....	76
Figura 46. Capacitancias extraídas de los espectros de M'' asociados a alta frecuencia y respuesta de bulto (cerámicas BNBCT6:xPr con x = 0.7% mol).....	77
Figura 47. Gráfica tipo Arrhenius de conductividades del interior del grano para las cerámicas BNBCT6:xPr.	77
Figura 48. Espectros fotoluminiscentes de excitación a temperatura ambiente de los cerámicos BNBCT6:xPr dopados con iones de Pr3 + (x=0.1, 0.3, 0.5 y 0.7% mol).	78
Figura 49. Espectros fotoluminiscentes de emisión a temperatura ambiente de los cerámicos BNBCT6:xPr dopados con iones de Pr3 + (x=0.1, 0.3, 0.5 y 0.7% mol).	79
Figura 50. Espectro fotoluminiscente de excitación a temperatura ambiente del cerámico BNBCT6:xPr (x=0.5%).	80
Figura 51. Espectro fotoluminiscente de emisión a temperatura ambiente del cerámico BNBCT6:xPr (x=0.5%).	81

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Materias primas utilizadas.....	35
Tabla 2. Tamaño de granos y densidades calculados para las muestras cerámicas BNBCT6:xPr (x=0, 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 % mol).	63
Tabla 3. Coeficientes piezoeléctricos obtenidos para los modos radial y espesor de los cerámicos BNBCT6:xPr.	69

RESUMEN

Los materiales cerámicos piezoeléctricos y ferroeléctricos libres de plomo se encuentran en constante investigación y desarrollo por sus aplicaciones tecnológicas. Las soluciones solidas base titanato de bismuto sodio (BNT) son candidatas prometedoras para sustituir los electrocerámicos basados en titanato zirconato de plomo (PZT). La solución solida $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - (x)Ba_{1-y}Ca_yTiO_3$ (BNT-xBCT) presenta propiedades dieléctricas mejoradas en los alrededores de su frontera morfotrópica (MPB); sin embargo, aún no se ha investigado el efecto del dopaje con algún ion de tierra rara sobre sus propiedades eléctricas y/o propiedades ópticas.

En este trabajo, se formuló y estudio una serie de sistemas cerámicos libres de plomo de BNT-6BCT dopado con iones de Pr^{3+} , dando como resultado la solución sólida $0.94(Bi_{0.5-x}Na_{0.5})TiO_3 - 0.06(Ba_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3:xPr^{3+}$ (BNBCT6:xPr) con $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ and 0.7% mol. Las cerámicas se obtuvieron por el método de síntesis de Pechini a una temperatura $800^\circ C$ y sinterización de $1,100^\circ C$. Se investigó la influencia que tiene el Pr^{3+} sobre la estructura y microestructura, así como sobre las propiedades eléctricas y ópticas en la solución solida BNBCT6:xPr.

Se eligieron parámetros de sinterización óptimos para obtener microestructuras cerámicas densas. La difracción de rayos X confirmó la presencia de una estructura tipo perovskita en todos los polvos sintetizados y muestras sinterizadas. A medida que aumentó el contenido de Pr^{3+} , se observa una reducción notoria en el tamaño de grano. Las cerámicas BNBCT6:xPr muestran una transición de fase de la fase ferroeléctrica inducido por el campo a una fase relaxora a $\sim 110^\circ C$ y un máximo local alrededor de $250^\circ C$. La permitividad dieléctrica se reduce a medida que aumenta el dopaje de Pr^{3+} . Para $x=0.5$ mol% se obtuvieron valores piezoeléctricos máximos (d_{33} , $-d_{31}$, k_p y P_{max}) mientras que para $x=0.7$ mol% las características ferroeléctricas (P_r y Ec) se mejoraron. Las conductividades al interior del grano extraídas de los espectros de impedancia para BNBCT6:xPr son bajas, coherente con la característica de aislamiento del BNT. La

incorporación de iones de Pr^{3+} a las cerámicas le confiere propiedades ópticas presentando una fotoluminiscencia color roja de 610 nm con excitación de 451 nm para $x=0.5\%$ mol. Los resultados de esta investigación demuestran que la solución sólida BNBCT6:xPr libre de plomo puede facilitar el desarrollo de materiales luminiscentes u optoelectrónicos.

ABSTRACT

Lead-free piezoelectric and ferroelectric ceramic materials are in constant research and development due to their technological applications. Solid solutions based on sodium bismuth titanate (BNT) are promising candidates to replace electroceramics based on lead zirconate titanate (PZT). The solid solution of $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - (x)Ba_{1-y}Ca_yTiO_3$ (BNT-xBCT) exhibits improved dielectric properties around their morphotropic border (MPB); however, the effect of doping with some rare earth ion on its electrical and/or optical properties has not yet been investigated.

In this work, a series of lead-free ceramic systems of BNT-6BCT doped with Pr^{3+} ions were formulated and studied, creating the solid solution of $0.94(Bi_{0.5-x}Na_{0.5})TiO_3 - 0.06(Ba_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3:xPr^{3+}$ (BNBCT6:xPr) with $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ and 0.7 mol%. Ceramics were obtained by the Pechini synthesis method at 800°C and sintered at 1100°C . The influence of Pr^{3+} on the structure and microstructure, as well as on the electrical and optical properties of the solid solution BNBCT6:xPr was investigated.

Optimal sintering parameters were chosen to obtain dense ceramic microstructures. X-ray diffraction confirmed the presence of a perovskite-like structure in all synthesized powders and sintered samples. As the Pr^{3+} content increased, a noticeable reduction in grain size was observed. BNBCT6:xPr ceramics show a phase transition from the field-induced ferroelectric to the relaxor phase at $\sim 110^\circ\text{C}$ and a local maximum around 250°C . Dielectric permittivity decreases as the doping of Pr^{3+} increases. For $x=0.5$ mol% maximum piezoelectric values of d_{33} , $-d_{31}$, k_p and P_{max} were obtained, while for $x=0.7$ mol% ferroelectric characteristics P_r and E_c were improved. Bulk conductivities extracted from the impedance spectra for BNBCT6:xPr are low, consistent with the insulating characteristic of BNT. Incorporation of Pr^{3+} ions to ceramics confers optical properties presenting a red photoluminescence of 610 nm with excitation of 451 nm for $x=0.5$ mol%. Results of this research demonstrate that the lead-free BNBCT6:xPr solid solution could help the development of luminescent or optoelectronic materials.

INTRODUCCIÓN

Los cerámicos piezoeléctricos y ferroeléctricos, han sido materiales fundamentales para el desarrollo de los dispositivos electrónicos, ya que cuentan con gran capacidad para la conversión de esfuerzos mecánicos en energía eléctrica [1, 2]. En este aspecto, los electrocerámicos basados en titanato zirconato de plomo (PZT), formulados cerca de la frontera morfotrópica (MPB), han resultado ser materiales ampliamente usados debido su excelente desempeño eléctrico [3, 4]. Sin embargo, estos cerámicos presentan el gran inconveniente de ser producidos con plomo, el cual es un elemento tóxico para la salud humana y el medio ambiente; por lo que se ha legislado al respecto restringiendo el uso de este elemento en dispositivos electrónicos [5]. Por lo tanto; las investigaciones actuales se dirigen a aumentar el número de propiedades que presenta un material e integrar respuestas mecánicas, ópticas y eléctricas, además de que sean amigables con el medio ambiente [6]. Dentro de los sistemas cerámicos libres de plomo podemos encontrar a los materiales basados en bismuto como son las soluciones sólidas base $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT); las cuales son candidatos prometedores para diversos propósitos piezo-ferroeléctricos además de mostrar una interesante relación entre la estructura, composición y su respuesta eléctrica final [7, 8, 9, 10].

La solución sólida de BNT posee fases polimórficas ferroeléctricas coexistentes. En esta región se incrementan las propiedades eléctricas del material debido a una redirección favorable del vector de polarización espontáneo [11] y con la aplicación de un campo eléctrico externo (polarización). En particular, la solución sólida $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - xBaTiO_3$ (BNT-xBT) ha tenido especial interés debido a que en la región morfotrópica (MPB) se reporta la existencia de fases romboédrica (R3c) y tetragonal (P4bm) para $x=0.06-0.07$ [12, 13, 14, 15]. Los cationes Ba^{2+} promueven la inclinación del octaedro de oxígeno afectando el entorno local de los cationes restantes del sitio A debido a la distorsión del octaedro o por cambios en los desplazamientos polares del titanio en el sitio B [16]. Se ha reportado para composiciones de $x=0.06$ que los cerámicos exhiben óptimas propiedades piezoeléctricas [12] en los coeficientes d_{33} y de acoplamiento [17], enorme tensión [18] y ciclo P-E definido. Además, la aplicación de un campo eléctrico

intenso mejora únicamente la simetría R3c [16]. Especialmente para los cerámicos $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ (BNT-xBCT), la MPB se encuentra entre $0.09 \leq x \leq 0.12$ en donde están presentes las características intrínsecas y extrínsecas [19].

Las soluciones sólidas libres de plomo dopadas con metales de tierras raras son frecuentemente usadas para mejorar las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas de materiales y como un importante ion activador que produce características luminiscentes mejoradas [20, 21, 22]. Se consideran tres factores fisicoquímicos para seleccionar la especie trivalente catiónica adecuada: (i) la estabilidad de la fase perovskita, (ii) el radio iónico, y (iii) la temperatura de Curie-Weiss [23]. Entre los diferentes lantánidos de las tierras raras trivalentes, el praseodimio (Pr^{3+}) satisface los tres criterios mencionados [24]. En las cerámicas basadas en BNT, dopar el catión del sitio A con una tierra rara trivalente facilita la formación de vacantes en el sitio A, por lo que se mejora la polarización local [25, 26] beneficiando la actividad piezoeléctrica en el material [27, 28].

La volatilización del Bi_2O_3 y el Na_2O en cerámicas basadas en BNT, a menudo es inevitable en las rutas de proceso de estado sólido, debido a las elevadas temperaturas en los procesos de calcinación y densificación [29, 30]. Para minimizar la pérdida potencial de los compuestos volátiles, generalmente se usa una cantidad en exceso del polvo de síntesis para cubrir la cerámica verde (o compactado fresco) durante el proceso de sinterización. Como alternativa, recientemente se ha utilizado el método Pechini para obtener cerámicas a base de BNT a menor temperatura, lo que reduce el riesgo de cambios en la composición presentando excelente estequiometría química [15, 31].

Actualmente, se sabe que las cerámicas BNT destacan por su elevada polarización, pero su gran histéresis y baja fuerza de ruptura provocan una baja densidad de almacenamiento de energía y una gran pérdida de energía. Con la incorporación de diferentes materiales tipo perovskita libres de plomo, tales como $SrZrO_3$, $NaNbO_3$ y $BaTiO_3$ (BT), es posible estabilizar la estructura de fase, disminuir la histéresis, mejorar la fuerza de ruptura de las cerámicas ferroeléctricas y reducir la temperatura de transición de fase [32, 33, 34]. Lo anterior da como resultado soluciones sólidas basadas en BNT

para aplicaciones de almacenamiento de energía, estabilidad de alta temperatura contra temperatura y frecuencia y aplicaciones de actuadores. La incorporación de Ca^{2+} en los alrededores de la MPB de las cerámicas BNT-BT da como resultado distorsiones de red, alteraciones de nano-regiones polares (PNR) y el debilitamiento del comportamiento de acoplamiento ferroeléctrico, que son características ideales para un material cerámico con propiedades dieléctricas mejoradas [35, 36]. Además, el efecto sobre las propiedades eléctricas de la solución sólida $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - (x)Ba_{1-y}Ca_yTiO_3$ (abreviado como BNT-xBCT) que incorpore un ion de tierra rara aún no ha sido explorado.

La luminiscencia en materiales cerámicos puede ser activado por un ion de tierras raras, particularmente, el ion de Pr^{3+} muestra una gran cantidad de líneas espectrales de emisión en las regiones de ultravioleta, visible y cercanas al infrarrojo [37]. Las diferencias en el comportamiento de la emisión se atribuyen al nivel de energía de los estados fundamental y excitado que están asociados a diferentes aspectos como los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia y del estado en que se encuentre. Además, debido a la naturaleza anfotérica del ion de Pr , se mejora la capacidad de sinterización del material [38] y se controla el crecimiento de grano [39, 40].

En este trabajo, las cerámicas $0.94(Bi_{0.5-x}Na_{0.5})TiO_3 - 0.06(Ba_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3 : xPr^{3+}$ (abreviado como BNBCT6:xPr) fueron sintetizadas por el método de Pechini con $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ and 0.7% mol. Se investigó sistemáticamente el efecto que tiene el Pr^{3+} sobre la estructura y microestructura, así como sobre las propiedades eléctricas y ópticas. El estudio pretende correlacionar la ruta de síntesis con las óptimas propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas y ópticas, las cuales son parámetros importantes para evaluar el desempeño de las cerámicas multifuncionales.

1.1 Hipótesis.

El sistema cerámico $(Bi_{0.5-x}Pr_xNa_{0.5})_{0.94}(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{0.06}TiO_3$ (BNBCT6:xPr) desarrolla propiedades eléctricas y luminiscentes para aplicaciones multifuncionales.

1.2 Justificación.

La industria tecnológica está fuertemente ligada a los dispositivos electrónicos y demanda constante investigación y desarrollo de nuevas tecnologías. Las cerámicas con propiedades eléctricas son un componente fundamental de los dispositivos de última generación y están en constante desarrollo, ya que contribuyen de manera pasiva o activa en un amplio intervalo de aplicaciones eléctricas o electrónicas, por ejemplo, son el componente principal de los actuadores multicapa que proporcionan ventajas sobre los sistemas de solenoide tradicionales en una de las principales áreas de desarrollo como lo es la industria automotriz.

El gran problema se presenta en su producción, ya que su componente principal es el plomo (para materiales base titanato circonato de plomo, PZT), lo que acarrea un problema ambiental que debemos asumir como sociedad. Esta situación motiva a que se sumen nuevas líneas de materiales al estudio de los materiales piezo/ferroeléctricos. Reconociendo que la importancia de estos materiales no solo radica en reducir el uso del plomo sino también el desafío actual de la industria enfocada en la miniaturización, para mejoras en el rendimiento, el consumo de energía y la fiabilidad de los componentes, así como el cumplimiento de las normas ambientales que regulan el uso del plomo.

Durante este tiempo, las investigaciones han establecido una amplia comprensión acerca de la estructura y propiedades para diversos materiales de este tipo, reportando en algunos casos altas prestaciones en sus propiedades eléctricas, sin que ninguno abarque el intervalo de aplicaciones que tiene el PZT, lo que representa una oportunidad dentro de la ciencia e ingeniería de materiales.

En esta investigación se inicia del conocimiento de materiales estudiados cuya composición se basa en el BNT, debido a que, a partir de ésta, se han formulado distintas composiciones de materiales que han reportado valores elevados en sus parámetros piezoeléctricos, especialmente en soluciones sólidas de BNT-xBT. En estas composiciones se tiene una fase cristalina que puede tener variaciones en su estequiometría, y estas variaciones tienen como efecto que la simetría también cambie dentro de la misma estructura y por ende sus propiedades.

Este grado de complejidad en las composiciones tiene implicaciones en el estudio de las variables de la síntesis (pues existen factores que la alteran fácilmente) en la búsqueda de obtener materiales que presenten la estequiometría prevista. El compuesto formado por la solución sólida de Titanato de Bismuto sodio y Titanato de Bario (BNT-xBT), presenta excelentes propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas en composiciones cercanas a su MPB ($x=0.06$); es decir $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3) - 6(\text{BaTiO}_3)$ (BNBT6). Más aun, ya se ha estudiado el sistema $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})0.6(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$ (BNBCT6) para capacitores de alta temperatura y material piezoeléctrico [15] surgiendo ser una promesa de material útil, en el marco de una frontera tecnológica, la búsqueda de aumentar la eficiencia energética mediante los materiales.

Por otro lado, en los cerámicos con iones de Pr^{3+} , existe un cambio en la composición química del material principal indicando que se podría afectar las propiedades ópticas de un material para posibles aplicaciones tecnológicas. En aplicaciones piezoeléctricas y ferroeléctricas de BNBCT6 dopadas con Pr^{3+} este substituye los iones Bi^{3+} en la estructura de perovskita debido a la similitud de radios iónicos. El dopaje con Pr^{3+} ofrece propiedades muy atractivas para aplicaciones luminiscentes de emisión roja cuando recibe luz ultravioleta.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Diseñar materiales libres de plomo tipo BNBCT6:xPr y evaluar las características piezoeléctricas, ferroeléctricas y ópticas de las cerámicas.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Formular sistemas cerámicos libres de plomo tipo BNBCT6:xPr
- Obtener cerámicas BNBCT6 en fase pura y dopados con Praseodimio mediante el método Pechini.
- Analizar el efecto que tiene la incorporación de iones de Pr^{3+} en las propiedades finales del material.
- Realizar la caracterización estructural del cerámico BNBCT6:xPr.
- Calcular los parámetros piezoeléctricos y ferroeléctricos del material en función de la temperatura y la frecuencia.
- Analizar propiedades luminiscentes de los cerámicos BNBCT6:xPr.

1.4 Metas.

- Conseguir cerámicos BNBCT6:xPr multifuncionales con propiedades eléctricas y ópticas.
- Publicar un artículo en revista indexada.
- Colaboración con distintos Cuerpos Académicos.
- Obtener el grado de Doctor en Ciencias.

1.5 Impactos.

1.5.1 Científico

Generar una serie de materiales cerámicos BNBCT6 dopados con Pr^{3+} y evaluar sus propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas y ópticas.

1.5.2 Tecnológico

Promover materiales cerámicos BNBCT6 dopados con Pr^{3+} como materiales multifuncionales para aplicaciones eléctricas o electrónicas en diversos sectores de la industria; por ejemplo, en la industria automotriz empleándolos como actuadores.

1.5.3 Medio Ambiental

Los materiales cerámicos BNBCT6 dopados con Pr^{3+} son piezoeléctricos libres de plomo lo cual contribuye al desafío actual de la industria en la fabricación de dispositivos eléctricos y electrónicos que cumplan las normas ambientales de regulación del uso de plomo.

1.5.4 Social

El uso de los materiales cerámicos BNBCT6 dopados con Pr^{3+} mejorarán las condiciones de vida de los habitantes, en especial la salud, al evitar emplear plomo en la fabricación de dispositivos electrónicos.

1.5.5 Económico

La aplicación de los materiales cerámicos BNBCT6 dopados con Pr^{3+} , en la producción de dispositivos electrónicos, puede ser amplia ya que al contar con propiedades multifuncionales que permitan, no solo generar desarrollo tecnológico, sino también económico. Por ejemplo, los actuadores de la industria automotriz ocupan un lugar destacable en las principales economías del planeta.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 La estructura perovskita

El diseño de materiales cerámicos requiere la comprensión de su estructura cristalina y el análisis de sus propiedades físico-químicas. La estructura tipo perovskita, no centro-simétrica, es necesaria para la existencia de propiedades ferroeléctrica y piezoelectricas [11]. La Figura 1 muestra una estructura perovskita, en donde se observa el equilibrio entre las fuerzas electrostáticas de largo alcance que favorecen el estado ferroeléctrico y las repulsiones de corto alcance que benefician la fase cúbica (paraeléctrica) [41]. En su forma ideal, las perovskitas, presentan una estructura cúbica de composición atómica ABX_3 . El catión A es generalmente un ion metálico divalente, como plomo o bario, con un número de coordinación de 12. El catión B es un ion metálico más pequeño, tetravalente, generalmente titanio o circonio, mientras que el anión X es un halógeno u oxígeno. La organización de los iones forma un arreglo de empaquetamiento compacto donde el catión B se encuentra en los sitios octaédricos creados por el anión X haciendo que la inclinación de éstos octaedros distorsione la estructura cúbica ideal de la perovskita hacia otras simetrías provocando un cambio en las propiedades [42, 43].

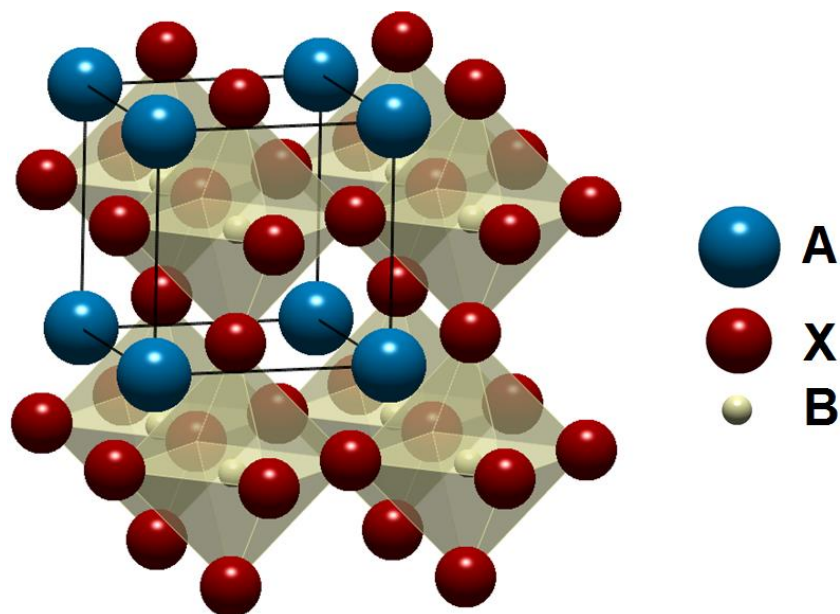


Figura 1. Esquema de la estructura perovskita [44].

La estructura perovskita se caracteriza por tener una amplia flexibilidad, lo que permite sustituir las posiciones A y/o B mediante la introducción de uno o varios elementos de distintos tamaños. Este efecto genera distorsiones en el octaedro, o bien la introducción de sitios vacantes. La relación que tenga la estabilidad del sistema, con respecto al tamaño de las diferentes especies incluidas, se determina mediante el empleo del factor de tolerancia t (Goldschmidt, 1926) conforme a la siguiente expresión [45]:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

En donde las variables r_A , r_B y r_X corresponden a los radios iónicos de cada átomo.

La estructura perovskita es estable si el factor de tolerancia está en el intervalo de 0.8 a 1.06. En composiciones cercanas a la MPB, los factores están entre 0.97 a 1.02. El titanato de bismuto sodio, BNT, presenta esta estructura con la mitad de las posiciones dodecaédricas ocupadas por Bi^{3+} y la otra mitad por Na^+ , donde el octaedro TiO_6 está conformado por Ti^{4+} y O^{2-} [42].

2.2 Soluciones sólidas

Un cristal puede tener defectos intrínsecos o extrínsecos. Los defectos intrínsecos están asociados con cristales con diferente composición estequiométrica y, los defectos extrínsecos se asocian con dopantes o impurezas que ocupan sitios intersticiales en la red o por sustituciones de átomos o iones. Una solución sólida consiste en una serie de compuestos creados al introducir un ion o más dentro una red cristalina guardando el arreglo cristalino original. Se puede decir que su composición y parámetros de red son uniformes en toda la serie variando según la concentración de los componentes huéspedes. Una solución sólida puede ser del tipo sustitucional, donde el átomo o ion se introduce directamente en la red sustituyendo a otro átomo o ion de la misma carga; o ser del tipo intersticiales, donde la especie ocupa un sitio que normalmente está vacío y no se extraen átomos o iones de la red. [42].

Las soluciones sólidas basadas en bismuto (Bi) son consideradas como una alternativa para la fabricación de materiales piezoelectricos libres de plomo debido a que los iones Bi^{3+} (análogo al Pb^{2+}) son altamente polarizables [46]. Además, es de los más sencillos de hacer comparado con otros procesos de formación de soluciones sólidas libres de plomo, lo cual ha permitido crear soluciones sólidas con buenos valores piezoelectricos como lo son: $\text{BNT} - \text{BKT}$, $(1 - x)\text{BNT} - x\text{BaTiO}_3$ y $(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$ [47, 48].

Por otro lado, también se cuenta con soluciones sólidas libres de plomo basadas en bario (Ba). El titanato de bario BaTiO_3 (BT) es un material que no tiene una constante piezoelectrica muy elevada, pero si su permitividad, y sirve como base para sintetizar composiciones cercanas a la frontera morfotrópica (MPB), con lo que mejora su comportamiento dieléctrico y piezoelectrico. El BT exhibe una temperatura de Curie relativamente baja de $110\text{-}120^\circ\text{C}$ presentando transiciones de fase polimórfica conforme disminuye la temperatura, lo cual limita sus aplicaciones (ver Figura 2). Se ha encontrado que las transiciones de fase también pueden ser inducidas por la aplicación de un campo eléctrico, por ejemplo; la fase tetragonal puede cambiar a monoclinica bajo un campo eléctrico aplicado de 10 kV/cm y posteriormente a romboédrica a 30 kV/cm a temperatura ambiente [49, 47, 44].

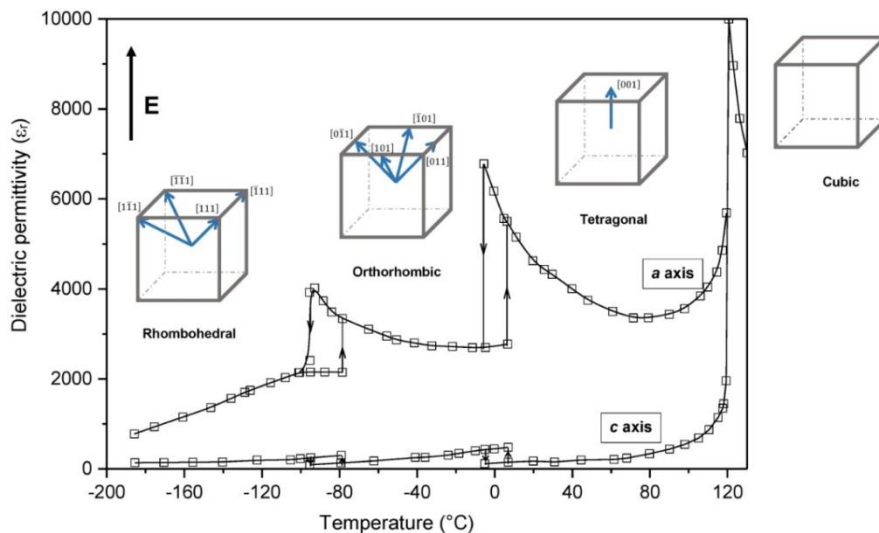


Figura 2. Curvas de permitividad dieléctrica en función de las temperaturas de transición de fase del BaTiO_3 y las direcciones polares equivalentes bajo un campo eléctrico aplicado [44].

El BNT (titanato de bismuto-sodio) es un material dieléctrico, piezoeléctrico y ferroeléctrico relaxor de estructura cristalina tipo perovskita ABX_3 , cuyo sitio activo es el A [47, 50, 51]. En función de la temperatura tiene las siguientes características [19, 52, 11, 9]:

- En cuanto a las transiciones de fase; tiene simetría romboédrica de -268°C a 260°C , simetría tetragonal de 260°C a 513°C y arriba de esta temperatura tiene simetría cúbica.
- alrededor de los 325°C esta su temperatura de despolarización,
- por debajo de 513°C tiene un comportamiento ferroeléctrico con una polarización no nula en ausencia de campo eléctrico,
- por arriba de 513°C todas las posiciones de equilibrio del Ti^{4+} en la red dan paso a un comportamiento de tipo paraeléctrico.

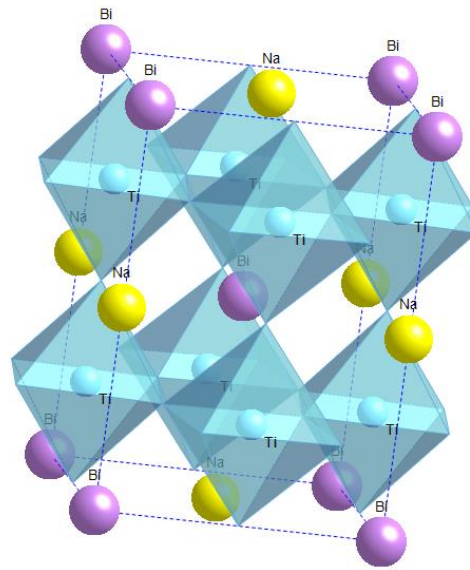


Figura 3. Esquema de la estructura perovskita de BNT seudocúbica con el sitio A (Na y Bi) a pesar de que este orden no está definido [53].

La solución sólida $BNBT_x$ se desarrolló con el fin mejorar las propiedades eléctricas en la MPB del BNT con estructura romboédrica y el BT con estructura tetragonal. Los valores más altos en las propiedades piezoeléctricas se presentan entre el 6-7% mol de BT y la MPB depende de la temperatura [12, 41]. La ruta de síntesis influye en los compuestos sintetizados; por ejemplo, el método convencional o cerámico implica altas temperaturas

con el inconveniente de la volatilidad del sodio y del bismuto dificultando la homogeneidad de los cristales obtenidos (es decir, no son uniformes y tienen una amplia distribución del tamaño de grano).

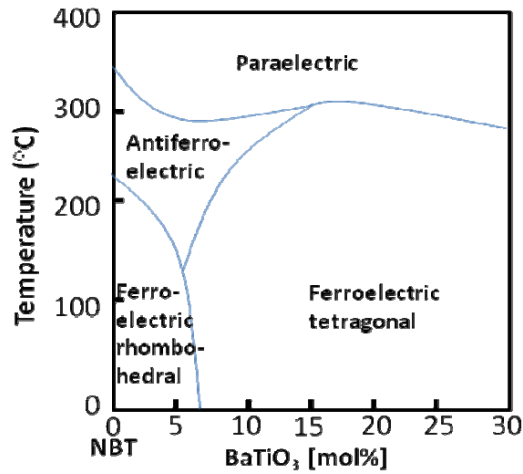


Figura 4. Diagrama de fase del BNT-BT mostrando el MPB entre las fases ferroeléctricas romboédrica y tetragonal

Por último, se tiene que el sistema pseudobinario $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}) - 0.6(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$ o BNBCT6 ha sido estudiado para capacitores de alta temperatura y material piezoeléctrico; concluyendo que las características estructurales y funcionales dependen de la ruta de síntesis (las cuales muestran un cambio químico del MPB producto de un cambio microestructural) [15].

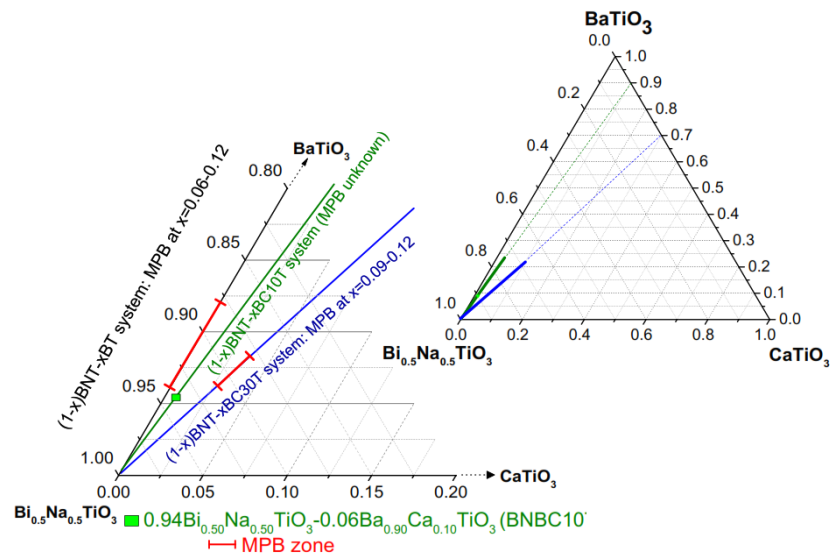


Figura 5. La región morfotrópica (MPB) del sistema $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})0.6(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$ en un diagrama ternario [15].

2.3 Propiedades eléctricas de cerámicas

2.3.1 Dieléctricos

Los materiales dieléctricos (o aislantes) se caracterizan por no presentar una conductividad apreciable a largo alcance. Este tipo de materiales no poseen electrones libres en su estructura y, sus elementos o moléculas, les permiten ser o no polares. Los diferentes materiales que se usan como elementos dieléctricos tienen diversos grados de permitividad: la capacidad para establecer un campo eléctrico en material [54].

Un elemento dieléctrico es un capacitor. De manera general, la capacitancia (C_0) que tiene un capacitor de placas paralelas, con una sección de área (A), separada una distancia (d), y vacío entre sus placas, se define por la ecuación:

$$C_0 = \epsilon_0 \left(\frac{A}{d} \right) \quad (2)$$

donde ϵ_0 representa a la permitividad dieléctrica del vacío ($8.85418 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$).

Al colocar un material dieléctrico entre las placas del capacitor, la capacitancia de este elemento (C_E) aumenta en función al grado de polarización que tenga el material. De esta forma, la permitividad relativa (ϵ_r) de un dieléctrico se define como el aumento proporcional que tenga C_E frente a C_0 .

$$\epsilon_r = \frac{C_E}{C_0} \quad (3)$$

La mayoría de los sólidos iónicos tienen una ϵ_r entre 1 y 10, mientras que algunos materiales piezoeléctricos, ferroeléctricos y relaxores poseen valores de $\epsilon_r \sim 10^3 - 10^4$.

2.3.2 Piezoeléctricos

Hacia 1880 los hermanos Curie notaron que, al momento de presionar diferentes materiales como la turmalina, el cuarzo o la sal Rochelle, se generaba una carga eléctrica sobre la superficie de este. El efecto fue nombrado piezoelectricidad por Wilhelm G.

Hankel. Sus estudios demostraron, más tarde, como es que esta propiedad se modifica con respecto a la temperatura y a la presión aplicada sobre el material [11]. El sonar, es el desarrollo tecnológico más temprano con esta particularidad.

Una cerámica piezoeléctrica tradicional es un material policristalino. Cada unidad del cristal tiene estructura perovskita y es la simetría de esta estructura la que le confiere al cristal la capacidad de tener un momento dipolar. De los 32 grupos cristalográficos, 11 poseen centro de simetría y se denominan centrosimétricos, los 21 restantes son no centrosimétricos, de éstos, 20 grupos son los que pueden conferir la piezoelectricidad al cristal y pueden ser de uno de los siete sistemas cristalinos básicos que en orden ascendente de simetría son: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico (trigonal), hexagonal y cúbico [55]. El que no exista un centro de simetría determina la presencia de piezoelectricidad, ya que, en caso contrario, si aplicamos un esfuerzo homogéneo en una estructura centrosimétrica, el efecto del dipolo eléctrico se anula. Por otra parte, si aplicamos el mismo esfuerzo a una estructura que carezca de centro de simetría, el resultado es asimétrico y obtenemos una cantidad vectorial tal como la polarización eléctrica; lo cual da como resultado del esfuerzo un dipolo eléctrico (polarización). La piezoelectricidad también presenta el fenómeno inverso, es decir, la estructura se deforma bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidas a la acción de un campo eléctrico, ecuación (4). El efecto piezoeléctrico es normalmente reversible: al dejar de aplicar el campo eléctrico las fuerzas que provocan la deformación desaparecen, Ecuación (5). Matemáticamente ambos efectos son expresados de la siguiente forma [56]:

$$D = dE + \epsilon^T E \quad (4)$$

$$S = s^E T + dE \quad (5)$$

Donde:

D: es el desplazamiento eléctrico

E: es el campo eléctrico aplicado

T: esfuerzo mecánico aplicado
S: deformación del material
D: coeficiente piezoeléctrico de carga
s: deformación unitaria
 ϵ : permitividad dieléctrica
t: matriz transpuesta

Las ecuaciones anteriores, en forma de matricial, en realidad describen un conjunto de variables que relacionan estas propiedades a lo largo de diferentes orientaciones del material [57, 58]. Basta decir que, al estar trabajando con materiales sólidos, las ecuaciones relacionan las propiedades como el desplazamiento eléctrico con la microtensión (strain). Todas éstas propiedades son cantidades direccionales, y por lo tanto, generalmente se utilizan subíndices para indicar las condiciones bajo las cuales se determinan (ver Figura 6), por ejemplo: d_{31} , indica que este coeficiente piezoeléctrico relaciona la generación de polarización (efecto directo) en los electrodos perpendiculares al eje vertical 3 al estrés mecánico aplicado en la dirección lateral 1; d_{33} indica la polarización generada en la dirección 3 cuando el estrés se aplica en la dirección 3. La relación típica de estos coeficientes para un efecto directo está dada por la ecuación (6), y para un efecto inverso por la ecuación (7).

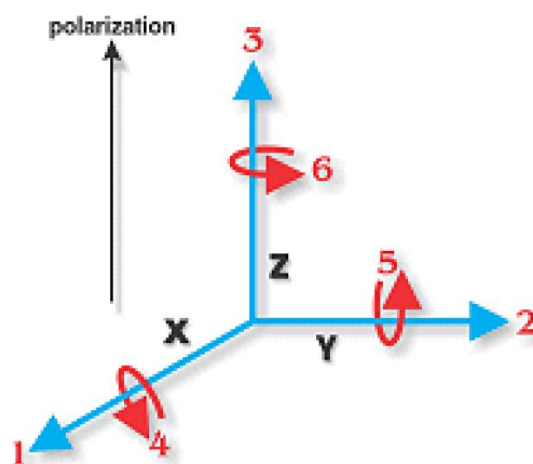


Figura 6. Ejes coordenados empleados para describir los parámetros piezoeléctricos [55].

$$D_{33} = d_{33}T_{33} \quad (6)$$

$$S_{33} = d_{33}E_{33} \quad (7)$$

El desempeño de los materiales piezoeléctricos se evalúa a través de una serie de parámetros [59] que describen la eficiencia que los materiales poseen en realizar la conversión de energía mecánica en eléctrica o viceversa. Estos valores piezoeléctricos se encuentran relacionados con las propiedades particulares de cada material: la composición química y estructura cristalina. Asimismo, el proceso de polarización jugará un papel determinante en la “activación” eléctrica de la cerámica. El tiempo que dure un material polarizado estará en función de las condiciones de operación a las que esté sujeto [54].

2.3.3 Ferroeléctricos

Un material ferroeléctrico es aquel que presenta un momento dipolar, y que este puede ser orientado mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [60]. La Figura 7, muestra como la dirección del dipolo está promovida por la capacidad que el átomo central, de cada celda unitaria, tenga para orientarse de cierta manera en relación con la energía suministrada al sistema. Aunque el desplazamiento del átomo es alrededor de 0.01 Å, este es suficiente para que el material tenga una aplicación práctica cuando se considera la gran cantidad de celdas unitarias por centímetro cúbico existentes. En general, la ferroelectricidad se deriva de la distorsión de la red cristalina, los giros de los octaedros y el tamaño de los cationes que forman parte de la red cristalográfica.

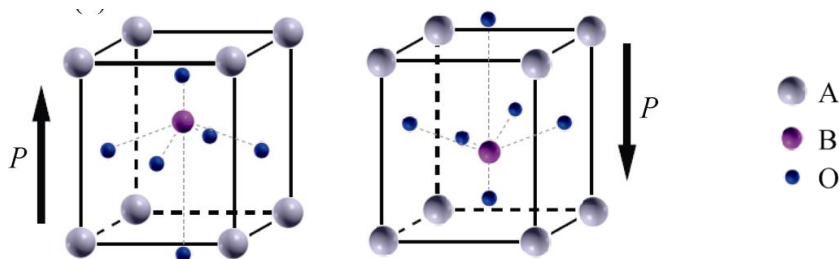


Figura 7. Fase ferroeléctrica en una celda unitaria de estructura cristalina de perovskita ABO_3 promovido por la dirección de polarización [61].

Previo a la polarización, los dipolos se encuentran orientados de manera aleatoria dentro de un cristal real, de tal forma que su carga neta se anula entre ellos. Se denominan dominios ferroeléctricos a la alineación uniforme de los dipolos eléctricos de algunas regiones del cristal. El mecanismo que siguen los dominios ferroeléctricos cuando se le aplica un campo eléctrico externo se detalla mediante un ciclo ferroeléctrico [62]. Estos materiales ferroeléctricos tienen la capacidad de retener información en su estructura cristalina y de cambiar el sentido según en el que esté dirigido el dipolo. Finalmente, la polarización neta del material dependerá de la diferencia que exista entre los volúmenes de las diferentes regiones de dominios.

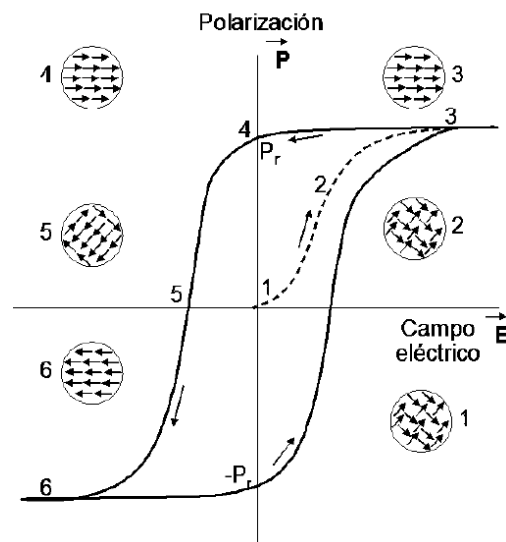


Figura 8. Ciclo de histéresis ferroeléctrico [63].

La Figura 8 muestra cómo se desarrolla el ciclo de histéresis ferroeléctrico, cuando el material se encuentra “virgen” sin la influencia del campo eléctrico (E); los dipolos se encuentran orientados al azar (punto 1). A medida que E aumenta los dominios de baja energía disminuyen su volumen ya que se unen a los de 180° , lo que promueve una mayor densidad de carga en el material (punto 2). Una vez que los dominios se han alineado la ferroelectricidad se comporta linealmente hasta alcanzar el valor máximo de polarización: polarización de saturación (P_s) (punto 3). Al retirar el campo eléctrico algunos dominios regresan a su estado original quedando una polarización remanente

(P_r) en el material (punto 4). Esta propiedad no define la posibilidad para invertir la polarización mediante la aplicación de un E en sentido opuesto, formando la parte restante del ciclo ferroeléctrico (puntos 5 y 6).

Una limitante es la síntesis por el método cerámico convencional en el que las etapas de alta temperatura usualmente provocan pérdidas de los elementos volátiles, como es el bismuto y el sodio, variando la estequiometría y repercutiendo en los parámetros piezoeléctricos. Este problema se incrementa en la obtención de sistemas de soluciones sólidas binarios y ternarios, donde crece la complejidad del compuesto y el número de cationes dificulta la difusión homogénea. Alternativas para la síntesis de estos compuestos complejos conlleva rutas de química suave, las cuales ofrecen una elevada pureza y homogeneidad de los productos, además de requerir tratamientos térmicos a menor temperatura [44].

2.4 Materiales luminiscentes.

En 1888, el físico e historiador alemán Eilhard Wiedemann utiliza el término “Luminiscencia” para describir la capacidad de algunas sustancias de absorber energía y luego emitirla en forma de luz sin estar condicionado únicamente al incremento de temperatura. En sólidos, la luminiscencia es un fenómeno en donde los estados electrónicos del material son excitados por la energía de una fuente externa para después ser liberada en forma de luz visible.

La luminiscencia que genera un material después de haber sido excitado con luz se le conoce como fotoluminiscencia. La fotoluminiscencia que se analiza en este trabajo de investigación es la extrínseca, la cual toma en cuenta la incorporación de alguna sustancia “externa” (iones lantánidos) o defectos capaces de modificar la propiedad luminiscente del material anfitrión puro, en cuyo caso se observaría la luminiscencia del ion incorporado [64].

Los materiales luminiscentes generalmente requieren de un material anfitrión el cual es dopado con una pequeña cantidad de un activador, un catión tal como Mn^{2+} , Sn^{2+} , Eu^{2+} , Pr^{3+} y Yb^{3+} . La magnitud de la energía de emisión es menor que la energía absorbida por el material implicando un cambio en la longitud de onda del fotón; a este proceso se le denomina corrimiento de Stokes [65]. Las propiedades luminiscentes de materiales activados por iones lantánidos incorporados a óxidos cerámicos (fósforos) son de gran interés en la ciencia de materiales por la amplia gama de aplicaciones tecnológicas [66, 67]. Por ejemplo, gran parte de la aplicación de los materiales luminiscentes lo podemos ver desde hace muchos años en el área de la iluminación mediante lámparas fluorescentes, así como; visualizadores de imágenes mediante pantallas de vidrio cubiertas de fósforo y tubo de rayos catódicos (televisores, monitores de computadora y video, osciloscopios, radares, entre otros). Actualmente las aplicaciones se están dando en lámparas fluorescentes compactas, fósforos para iluminación de estado sólido, fósforos de larga persistencia, imágenes de rayos X, fósforos para pantallas y centelleadores [68].

2.4.1 Tierras raras

La historia de las tierras raras inicia en 1787 con el hallazgo de un mineral raro cuyos compuestos no pudieron ser revelados hasta después de 1794 por J. Gadolin, a quien se le atribuye el descubrimiento del itrio [69]. El término de “tierras” se debe a la denominación antigua de los óxidos y “raras” por lo complejo que era separarlos de sus óxidos. El descubrimiento de todas las tierras raras termina en 1945 con el elemento químico de prometio por J. Marinsky, L. Glendenin & C. Coryell [70].

Las tierras raras se conforman de 17 elementos: escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. El grupo de elementos del lantano hasta el lutecio se denomina lantánidos y, junto al itrio y escandio, tienen la particularidad de tener radios iónicos parecidos y cationes trivalentes. Sus aplicaciones son muy variadas en el campo de la electrónica (pantallas, baterías, leds, etc.), medicina (tratamiento de tumores, máquinas de rayos X, análisis fluoroinmunológicos, etc.), desarrollo tecnológico (láseres,

En soluciones sólidas de titanatos dopadas con iones de Pr^{3+} , presentan una emisión roja asociada con la transición de $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$. Esta propiedad luminiscente depende del material anfitrión que contiene al ion, en lo que respecta a su estructura cristalina, electrónica y composición química [75, 76]. En este momento no existe un trabajo de investigación de una solución sólida de BNBCT6 dopados con Pr^{3+} y es de gran interés científico conocer sus propiedades luminiscentes para analizar sus posibles aplicaciones tecnológicas.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Materiales

3.1.1 Disolventes

- Etanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$)
- Etilenglicol (Jalmek, $\geq 98\%$)

3.1.2 Materias primas

Los precursores empleados para hacer la solución sólida $(Bi_{0.5-x}Pr_xNa_{0.5})_{0.94}(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{0.06}TiO_3$ (abreviado como BNBCT6:xPr) son $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Na(NO_3)$, $Ba(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ti(C_{12}H_{28}O_4)$ y $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ con las descripciones mostradas en la Tabla 1, tomadas de sus fichas técnicas.

Tabla 1. Materias primas utilizadas.

Precursores	Fabricante	P. M. en g/mol	Pureza en %
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	J.T. Baker, S.A. de C.V.	485.07	98.0
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	435.01	99.9
$Na(NO_3)$	Productos Químicos Monterrey, S.A. de C.V.	84.99	99.9
$Ba(NO_3)_2$	J.T. Baker	261.40	99.3
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	236.15	99.0
$Ti(C_{12}H_{28}O_4)$	Sigma-Aldrich	284.22	97.0
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	BioXtra	210.14	99.5
$C_2H_6O_2$	Jalmek	62.07	98.0
CH_3CH_2OH	Jalmek	46.07	99.5

3.2 Metodología

3.2.1 Síntesis

Las características estructurales y microestructurales de los policristales de un material está ligado a su ruta de síntesis. En este trabajo se utiliza la síntesis por el método de Pechini para el desarrollo de la solución sólida BNBCT6:xPr con composiciones de $x = 0, 0.001, 0.003, 0.005$ y 0.007 mol.

El método Pechini fue desarrollado por su inventor Maggio P. Pechini en 1967, siendo una variante del método sol-gel [77]. El método consiste en formar quelatos metálicos entre un ácido (como el ácido cítrico) y una mezcla de cationes que se calientan en presencia de un alcohol polifuncional (como el etilenglicol) para obtener una reacción de poliesterificación, esto provoca una distribución homogénea de iones metálicos en una red polimérica tridimensional o resina polimérica (ver Figura 10). Posteriormente la resina recibe un tratamiento térmico para romper el polímero, se continúa con la molienda y se calcina para obtener un polvo cerámico cristalino [78]. Los precursores empleados en este método son sales metálicas como cloruros, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos y nitratos.

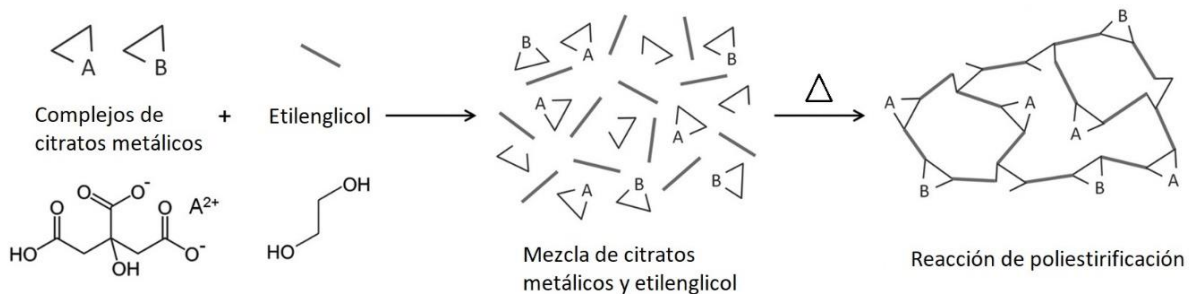


Figura 10. Reacción de poliesterificación por el método de Pechini [79].

La Figura 11 muestra un diagrama del flujo del proceso de síntesis iniciando con la preparación de una solución A diluyendo el $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Na(NO_3)$ y $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en etilenglicol. Al mismo tiempo y por separado, se prepara otra solución B mezclando $Ba(NO_3)_2$ y $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, también en etilenglicol. Posteriormente se preparan las soluciones C y D disolviendo el isopropóxido de titanio en alcohol etílico anhidro y ácido

cítrico en proporciones de 94 y 6% respectivamente. Finalmente se mezclan las soluciones A y C, así como las soluciones B y D, y una vez disueltas se procede a mezclarlas en una sola solución final.

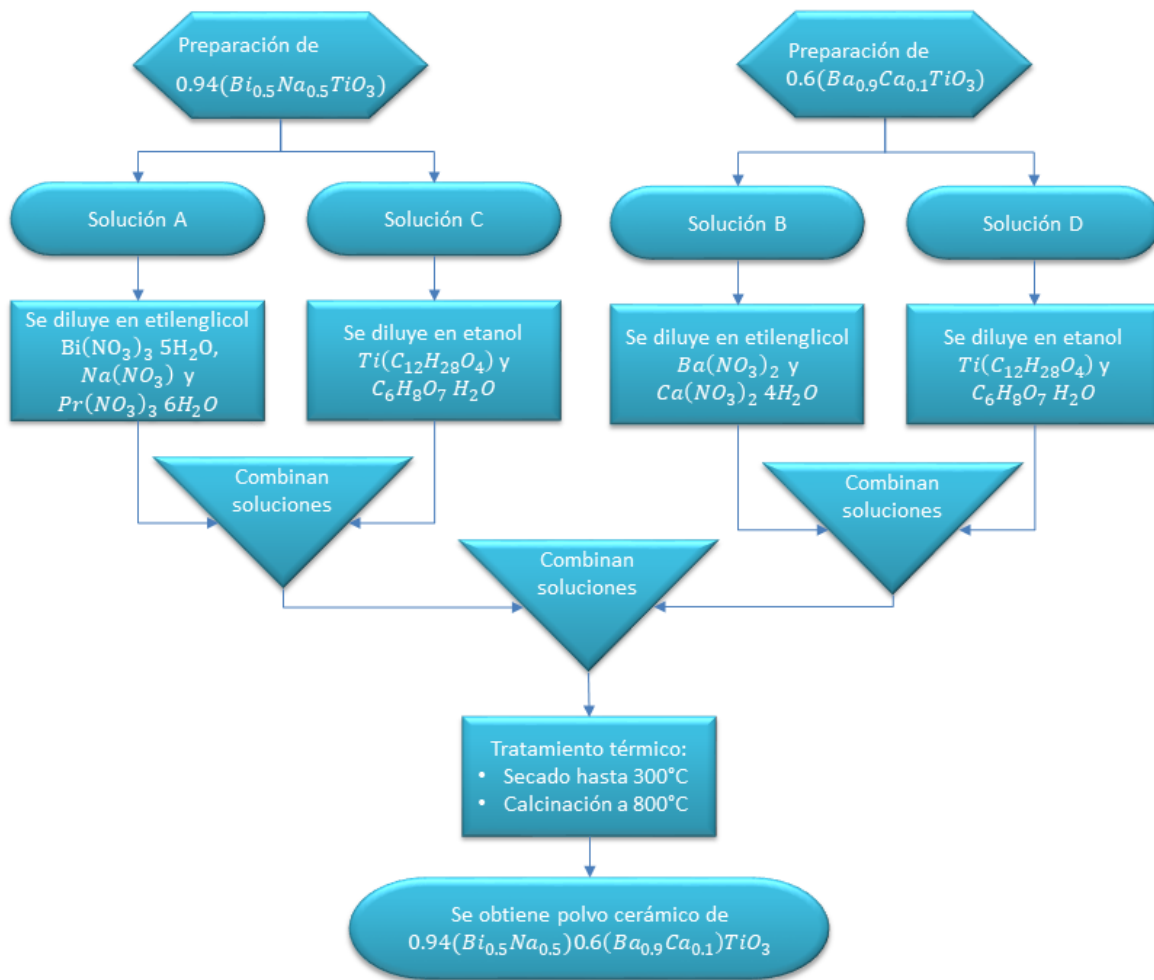


Figura 11. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de la solución sólida BNBCT6:xPr por el método de Pechini.

La razón de etilenglicol y ácido cítrico es de 4:1 M con ácido cítrico y la solución es calentada con una agitación constante a 90°C hasta llegar a tener un color ámbar claro; y de ahí, se procede a aumentar la temperatura gradualmente hasta 190°C transformándose en una resina vidriosa café oscuro. La resina se carboniza a 300°C por 1 h terminando en un material sólido de color negro. Posteriormente se procede a triturar

ligeramente en polvo granulado empleando un mortero de ágata. A los polvos granulados se les da un tratamiento térmico a 800°C por 1 h en crisoles de alúmina obteniéndose un polvo cerámico de color blanco.

3.2.2 Procesamiento y Sinterización de pastillas

El material cerámico obtenido del proceso de síntesis está conformado de partículas y aglomerados (ensamble de partículas primarias), por lo que se tiene que homogeneizar y disminuir el tamaño de grano por medio de la molienda [59, 80, 81, 82]. Para este proceso se utiliza un molino de bolas (Figura 12) o planetario, dentro del cual se introduce la mezcla del polvo cerámico con un disolvente orgánico y bolas de circonio durante un tiempo determinado. El disolvente orgánico se emplea como medio para facilitar la molienda y que sea posible reducir el tamaño de partícula, vía húmeda (ver gráfico de la Figura 13).

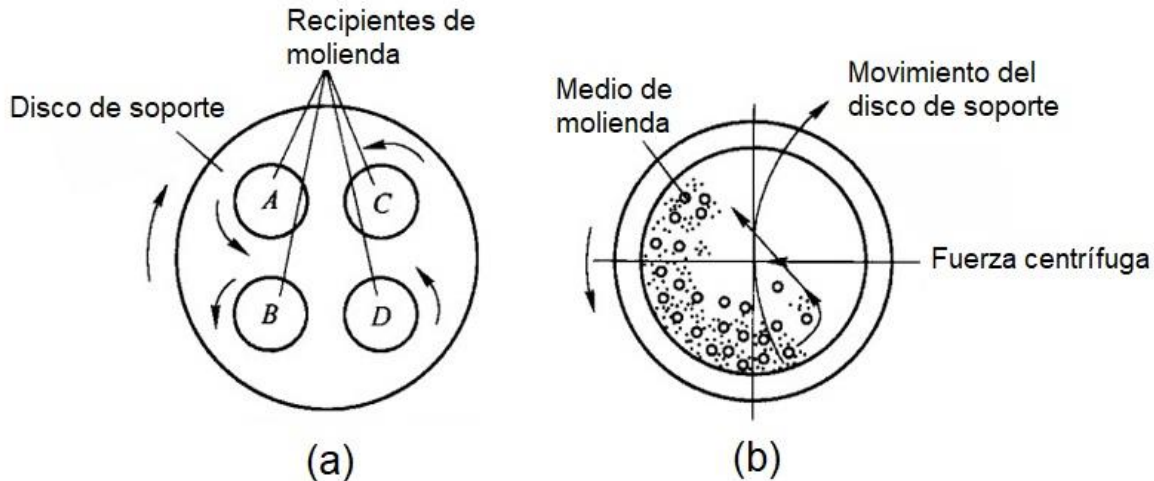


Figura 12. Principio de funcionamiento del molino de bolas. (a) Vista general. (b) sección transversal de un recipiente de molienda [59].

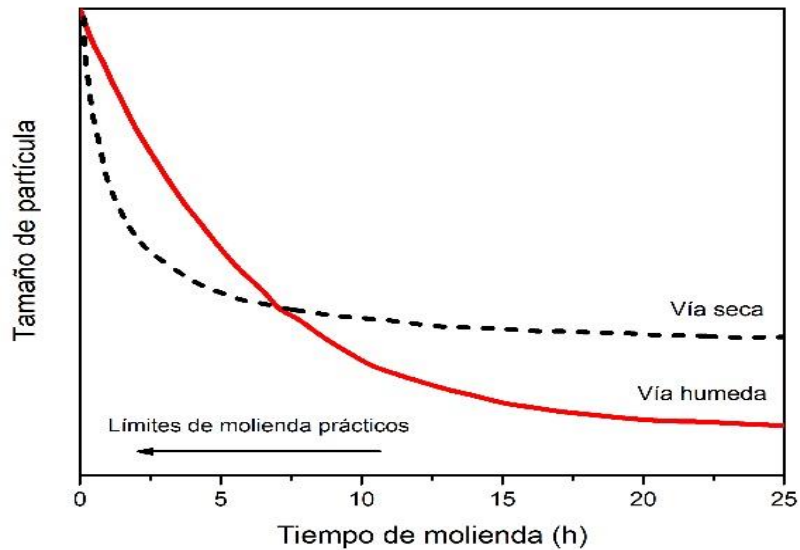


Figura 13. Tamaño de partícula vs tiempo de molienda según tipo de mezcla por molino de bolas [59].

Posterior al proceso de molienda, los polvos cerámicos pulverizados son conformados, es decir, se convierten en un cuerpo consolidado con dimensiones finitas. Un aglutinante orgánico puede agregarse para mantener la forma de la cerámica verde (o compactado fresco) y evitar fracturas, sin embargo, es importante que el aglutinante pueda eliminarse por debajo de la temperatura de sinterización [83]. La técnica más empleada para el conformado es el prensado axial que permite obtener una muestra cerámica con dimensiones finitas para luego sinterizarla (ver Figura 14). Este proceso consiste en un tratamiento térmico para enlazar sus partículas y hacer densa la muestra cerámica [59, 84, 85].

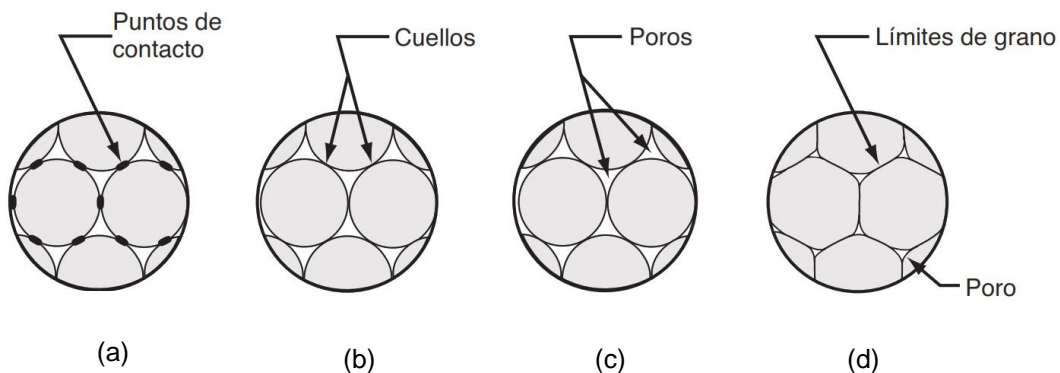


Figura 14. Cambios que ocurren en el proceso de sinterización. (a) Unión de partículas. (b) Creación de cuellos. (c) Reducción de poros. (d) Desarrollo de límites de grano.

La Figura 15 muestra un diagrama del procesado de molienda, conformado y sinterización de las cerámicas BNBCT6:xPr de los polvos policristalinos obtenidos por la síntesis por la ruta del método de Pechini. Primeramente, los polvos se mezclan y muelen en un planetario marca Fritch Pulverisette 6 con etanol y bolas de circonio a una velocidad de 350 rpm durante 6 horas. Después de que haya transcurrido el tiempo, se elimina el disolvente calentando la mezcla a 80°C. El polvo cerámico resultante se conforma en una pastilla cilíndrica de diámetro de ~10 mm y espesor de ~1 mm en una prensa uniaxial a una presión aproximada de 5 ton. Por último, la pastilla verde (compactado fresco) se pone en un crisol de alúmina y se introduce en un horno eléctrico con rampa de 7 °C/min hasta alcanzar su temperatura de sinterización de 1100°C.

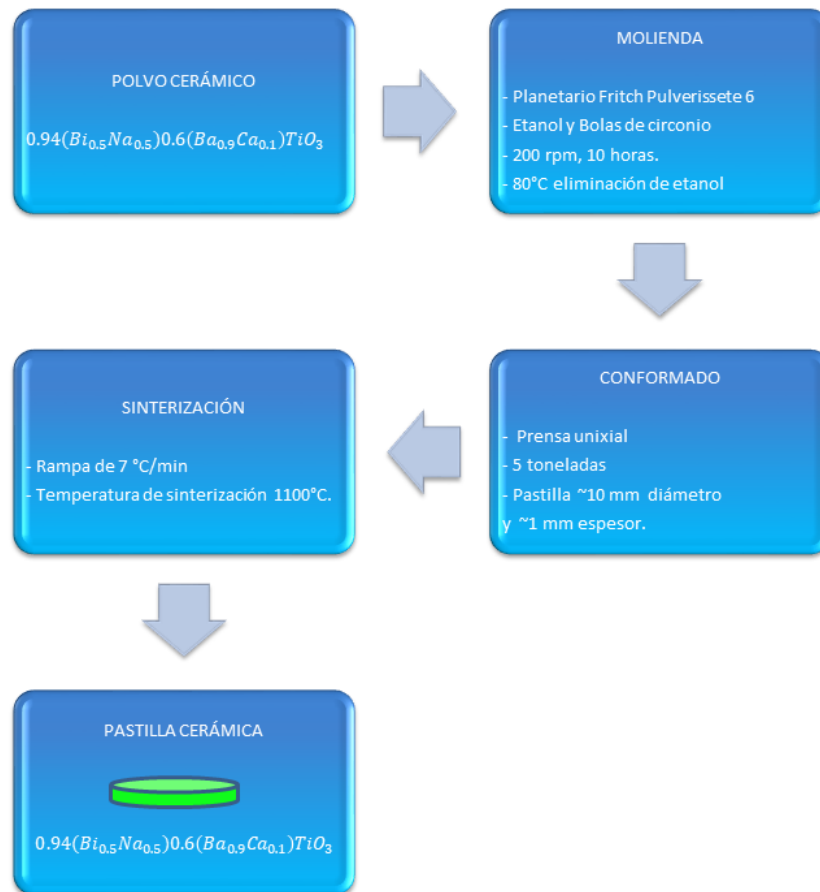


Figura 15. Diagrama del proceso de sinterización de la solución sólida BNBCT6:xPr.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Medición de la densidad

La densidad es una característica que nos dice el grado de densificación que tiene el material cerámico. El método empleado para conocer la densidad de las pastillas sinterizadas fue el método de Arquímedes, el cual se fundamenta en la capacidad que tiene un fluido para empujar de manera vertical y hacia arriba cualquier cuerpo sumergido en él [86]. El cálculo de la densidad se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$\rho_{\text{pastilla}} = \rho_{\text{agua}} \left[\frac{m_{\text{aire}} - \left(\frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{agua}}} \right) m_{\text{agua}}}{m_{\text{aire}} - m_{\text{agua}}} \right]$$

El proceso consiste en obtener el peso de la muestra en aire y sumergida en agua a temperatura ambiente (25°C) con una balanza analítica (METTLER-TOLEDO). El experimento se repite 3 veces para tener valores más precisos, y que luego; son comparados con las densidades reportados en la literatura y las obtenidas por medio de refinamiento.



Figura 16. Balanza analítica con aditamento Kit para la determinación de densidades para balanzas.

3.3.2 Difracción de rayos X y refinamiento Rietveld

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización primordial en el estudio de materiales cerámicos. La difracción ocurre por un proceso de interferencia constructiva asociado al arreglo periódico de los átomos que es capaz de dispersar la onda electromagnética. W.L. Bragg visualizó la medición de planos cristalográficos utilizando difracción de rayos X en términos de las reflexiones utilizando la ley de Bragg (ver Figura 17) [43].

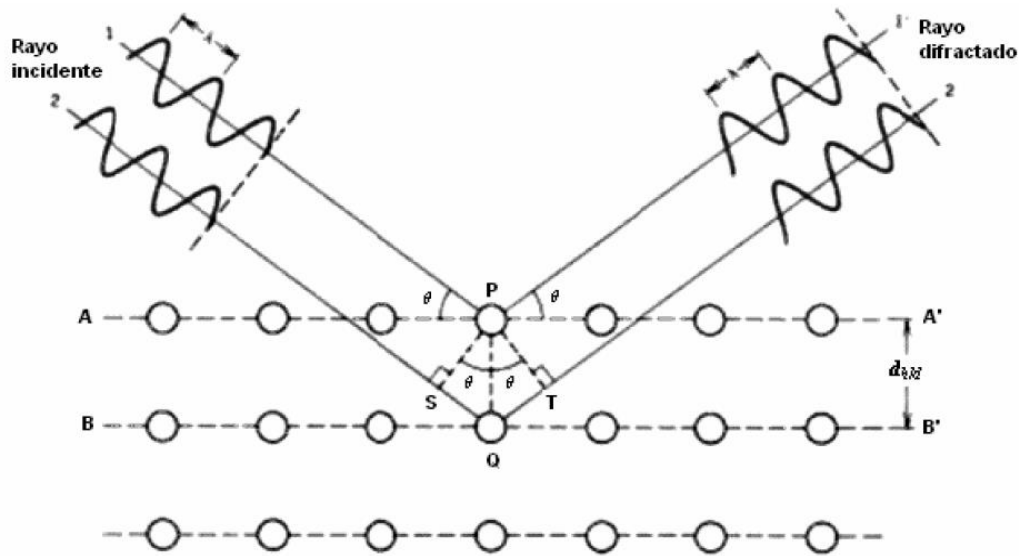


Figura 17. Difracción de rayos X por planos de átomos (Ley de Bragg) [63].

Con el apoyo de la técnica de refinamiento por el método de Rietveld, se permite determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al difractograma experimental. El modelo teórico contiene aspectos estructurales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, factores microestructurales (fases presentes, tamaño de cristal y micro deformaciones) etc. Por último, se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos-X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.

Los polvos cerámicos y muestras sinterizadas de la solución sólida BNBCT6:xPr se caracterizaron por difracción de rayos X a temperatura ambiente mediante un equipo marca Bruker, modelo D8 Advanced con lámpara de cobre y detector tipo Linx Eye (Figura 18).



Figura 18. Equipo de difracción de rayos X marca Bruker modelo D8 advanced [87].

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que se utiliza para obtener imágenes de alta resolución haciendo incidir un haz de electrones sobre una muestra. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales que nos permiten hacer la caracterización estructural y química [88]. En la Figura 19 se pueden observar estas señales como son los electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios son lo que nos dan la información sobre la superficie de la muestra mediante una imagen topográfica de ella, con lo cual nos permite determinar

tamaños de partícula, morfología y defectos superficiales. Cabe mencionar que, si a la muestra se le hace cortes transversales y se analiza su superficie por esta técnica, podemos obtener características internas como porosidad, bordes de grano, densificación y fracturas.

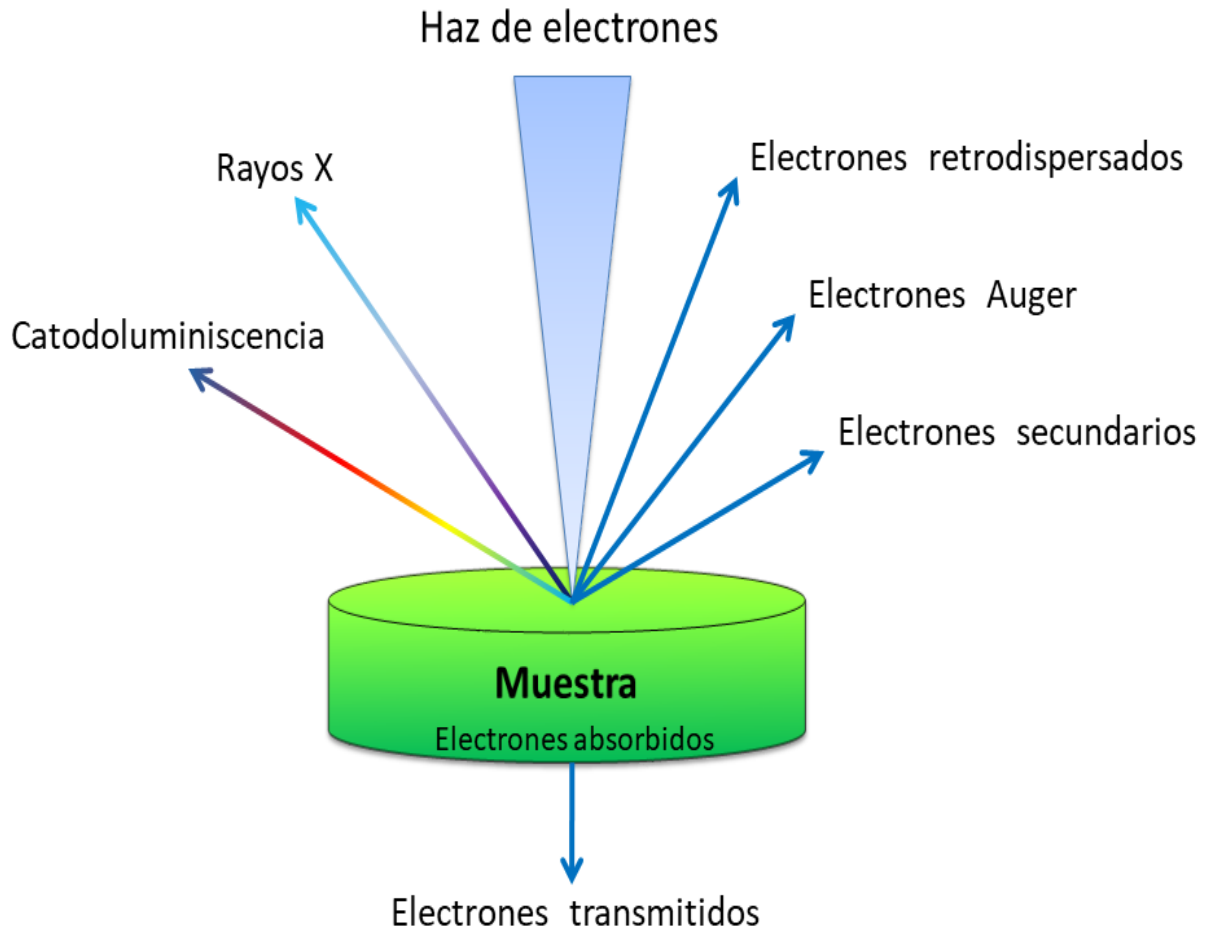


Figura 19. Interacción del haz de electrones con una muestra.

La morfología de las muestras sinterizadas BNBCT6:xPr fueron analizadas con un equipo SEM marca JEOL modelo JSM7600f programadas en dos modos: electrones secundarios y retrodispersados. Las muestras se recubrieron con una fina capa de Au/Pd con el fin de tener un mejor detalle de la superficie y se fijaron dentro del equipo con cinta de carbón.



Figura 20. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F [89].

3.3.4 Método iterativo para determinación de parámetros eléctricos.

Para determinar los coeficientes eléctricos en forma compleja en cerámicas ferro-piezoeléctricas con geometrías dadas se emplea un software desarrollado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), en donde los fundamentos y definiciones del método de resonancia para la caracterización piezo-cerámica en el rango lineal están con relación a los estándares de piezoelectricidad IEEE [90].

Los parámetros eléctricos de mayor relevancia de un material tienen que ver con la respuesta a la frecuencia de resonancia [91], donde gran parte son determinados a partir de los datos obtenidos en modo de impedancia (Z) o admitancia (Y) compleja [62, 92]. El proceso de polarización y la estructura del material determinan el valor del módulo y la magnitud de la fase (θ); y, por tanto, es necesaria la “activación” previa de la muestra cerámica.

El estándar de piezoelectricidad IEEE describe varios métodos efectivos para determinar la parte real de las medidas eléctricas, sin embargo, no da información alguna para el cálculo de las variables complejas. La introducción del valor de las constantes complejas nos da una mejor descripción sobre el comportamiento elasto-piezo-dieléctrico, ya que se incluyen los factores de pérdidas del material [93]. Por tanto, el método iterativo de caracterización piezoeléctrica compleja usado [94, 58] determina las constantes piezoeléctricas, dieléctricas, los factores elásticos y electromecánicos implicados en el modo de resonancia. El método reproduce las curvas de la parte real e imaginaria en función de la frecuencia a partir de los datos obtenidos que cubren la región de la resonancia y anti-resonancia correspondiente.

El uso de diferentes geometrías y direcciones de polarización permite el análisis completo de los diferentes modos resonantes (radial, espesor, cizalla, etc.). El modo radial es uno de los más empleados en la determinación de coeficientes piezoeléctricos ya que la geometría circular sólo le permite vibrar en dos direcciones. El modo cizalla es uno de los más difíciles de determinar ya que el cálculo de los coeficientes piezoeléctricos se obtiene en sentido opuesto al proceso de polarización. Para ello es indispensable contar con una geometría adecuada que permita el desacople de resonancias laterales. [54].

3.3.5 Histéresis Ferroeléctrica

Una de las propiedades eléctricas importantes de las cerámicas piezoeléctricas es la ferroelectricidad en donde el ciclo de histéresis ferroeléctrico detalla el comportamiento que siguen los dominios ferroeléctricos bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Para la caracterización ferroeléctrica de las cerámicas BNBCT6:xPr se usó un sistema de prueba ferroeléctrica, modelo RT66B, marca Radiant Technologies a 10 Hz (Figura 21), Inc. con el software VISION que permite diseñar, conducir y revisar todos los procedimientos asociados a cualquier experimento de materiales ferroeléctricos. Las medidas incluyen diferentes aspectos tales como: histéresis ferroeléctrica, fuga eléctrica,

carga, retención, resistencia, histéresis remanente y desplazamiento piezoeléctrico. El equipo principal va conectado con dos equipos más para conocer la influencia del campo eléctrico y de la temperatura en el experimento, el cual puede ser reproducido varias veces con diferentes intensidades de las variables. Los equipos adicionales son: a una fuente de voltaje que alcanza hasta los 4 kV, y a una mufla que alcanza una temperatura de 200°C; según las condiciones establecidas para el experimento.



Figura 21. Sistema de pruebas ferroeléctricas RT66B de Radiant Technologies, Inc.

3.3.6 Espectroscopia de impedancias

La espectroscopia de impedancias es una técnica de caracterización de materiales monocristalinos, policristalinos y amorfos que utiliza campos eléctricos alternos en diferentes intervalos de frecuencia para evaluar el comportamiento de la respuesta eléctrica en granos, fronteras de grano e interfases electrodo/material [84, 95, 96, 97].

En especial, los procesos de transporte en los sólidos policristalinos están muy afectados por la microestructura y, los resultados de la espectroscopia de impedancias se pueden asociar a los diferentes procesos ocurridos como de transporte de masa, reacciones químicas, corrosión propiedades dieléctricas, defectos, estructura e influencias de la

composición y la conductividad en sólidos. Por tanto, esta técnica permite proponer circuitos eléctricos que simulan el comportamiento eléctrico de un sistema policristalino mediante una función compleja, tal como la impedancia (Z) o la admitancia (Y) [98].

El producto de la resistencia (R) y la capacitancia (C) para cada región define la constante de tiempo para esa región, y su recíproco es la frecuencia angular (ω) en la que aparecen ciertas características. Los datos de impedancia se pueden presentar y analizar a través de 4 formalismos interrelacionados:

Impedancia	$Z^* = Z' - jZ''$
Admitancia	$Y^* = 1/Z^* = Y' + jY''$
Modulo eléctrico	$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM''$
Permitividad	$\epsilon^* = 1/M^* = \epsilon' - j\epsilon''$

La impedancia de cada región de la muestra puede modelarse con un circuito equivalente con elementos resistivos y capacitivos (RC) en paralelo. Para cada elemento RC conectado en serie, se espera un semicírculo en las gráficas Z^* y M^* con su máximo en la frecuencia definida por su constante de tiempo. En los gráficos espectroscópicos de Z'' y M'' , se espera que cada elemento RC dé lugar a un pico de Debye centrado en la frecuencia ω , aunque la facilidad de distinguirlos depende de las características de ese elemento y del formalismo que se esté analizando. Por ejemplo, las gráficas de M'' dan más peso a las respuestas que aparecen en frecuencias más altas y tienen capacitancias más bajas (como la del bulto); una respuesta de alta capacitancia que ocurre a bajas frecuencias no se ve a menudo en los espectros de M'' . La altura de un pico de Debye en un espectro de M'' corresponde a $1/2\epsilon_r$ y está centrado en una frecuencia (f) como $2f\pi RC=1$, así que tanto la capacitancia como la resistencia de ese elemento se pueden extraer del pico de Debye. De manera similar, se pueden extraer de los picos de Debye en espectros Z'' , donde el pico máximo corresponde a $R/2$.

3.3.7 Espectroscopia de absorción óptica

La técnica de espectroscopia de absorción óptica permite conocer los niveles electrónicos de mayor energía que los electrones pueden alcanzar en su estado de excitación dentro de un material cerámico. Es decir, se puede determinar el intervalo de longitud de onda electromagnética para el cual la muestra cerámica es luminiscente al encontrar un máximo en el espectro de absorción variando la longitud de onda del haz de luz excitante y midiendo la intensidad de la luz transmitida (o reflejada, en sólidos opacos).

Para medir los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro modelo Cary 5E UV-VIS-NIR equipado con detectores R928 PMT para la ultravioleta-visible (UV-Vis) y fotodiodo de PbS para el infrarrojo cercano (NIR). Las fuentes de luz son lámparas de deuterio para la región UV, y una halógena de tungsteno para la región visible e infrarrojo. Por último; se emplearon rejillas y combinación de filtros para seleccionar longitudes de onda.

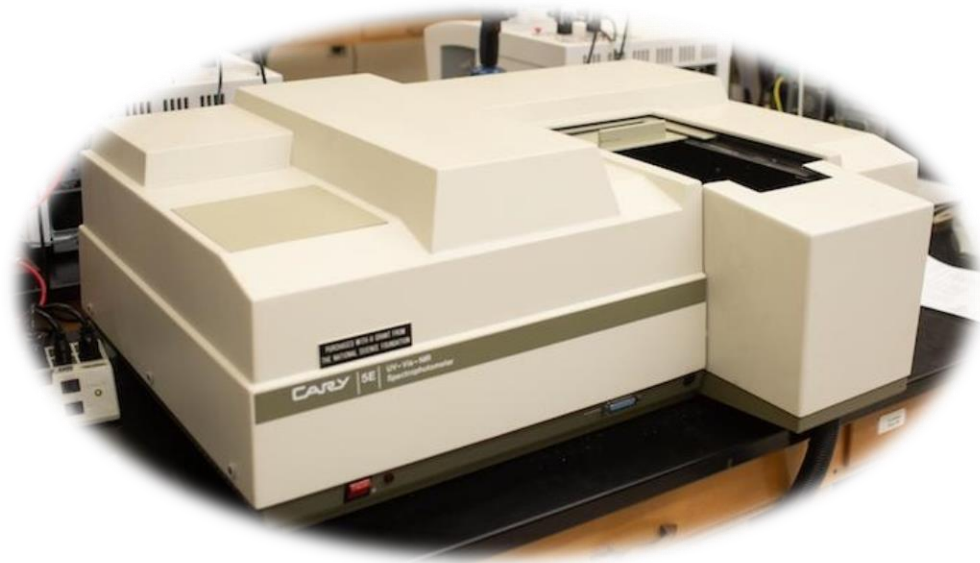


Figura 22. Espectrofotómetro modelo Cary UV-VIS-NIR [99].

3.3.8 Espectroscopia de fotoluminiscencia.

La luminiscencia que produce un material después de haber sido excitado con luz (fotones) se le conoce como fotoluminiscencia. La técnica de espectroscopia fotoluminiscente es un método de no-contacto y no-destrutivo que consiste en hacer incidir un haz de luz con una longitud de onda específica a una muestra, y de esta manera, examinar sus niveles electrónicos. Cuando el haz de luz incide sobre la muestra y es absorbido, sus electrones se mueven de su estado base a un estado excitado que corresponde a un nivel de mayor energía, los cuales emiten fotones al decaer de nuevo a su estado base. La energía del fotón emitido es igual a la diferencia de energía de la transición electrónica entre el estado base y el estado excitado del electrón.

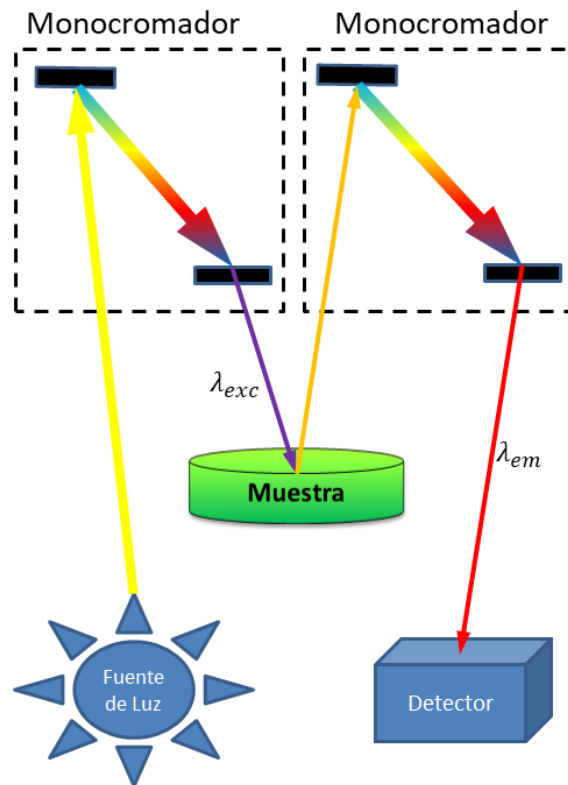


Figura 23. Esquema de un espectrómetro para fotoluminiscencia.

Un espectrómetro de fotoluminiscencia (ver Figura 23) mide el espectro de excitación; es decir, la fracción de la radiación electromagnética que es absorbida por la muestra dando

como resultado luminiscencia. En consecuencia, los espectros de emisión también son medidos para determinar los estados de energía que provocan la luminiscencia; esto se logra al fijar una longitud de onda de excitación (λ_{exc}) de la muestra, la cual emite radiación electromagnética a diferentes longitudes de onda que son dirigidas a un monocromador y luego al detector que las interpreta registrando la intensidad en función de su longitud de onda.

Para medir los espectros de emisión y de excitación se utilizó un espectrofotómetro marca Edinburgh Instruments, modelo FSP920 con fuente continua de Xe de 450 W libre de ozono, monocromador doble de excitación y monocromador de emisión equipado con dos rendijas para ultravioleta-visible (UV-VIS) e infrarrojo cercano. La detección de UV-VIS es mediante un tubo fotomultiplicador marca Hamamatsu modelo R928P, que opera en modo de conteo de un solo fotón. Para el infrarrojo cercano se emplea un diodo InGaAs, marca Hamamatsu, modelo G8605-23.



Figura 24. Espectrómetro de fluorescencia marca Edinburgh Instruments, Series FLSP920 [100].

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Los polvos policristalinos $(Bi_{0.5-x}Pr_xNa_{0.5})_{0.94}(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{0.06}TiO_3$ (abreviado como BNBCT6:xPr) se sintetizaron siguiendo la ruta del método de Pechini con un tratamiento térmico a 800°C por 1 hora para cada una de las 5 muestras de composiciones $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7% . Las pastillas o muestras cerámicas BNBCT6:xPr se obtuvieron siguiendo un proceso de molienda, conformado y sinterización de los polvos policristalinos con tratamiento térmico a 1,100°C por 2 horas.

4.1 Análisis térmico.

La apropiada temperatura de síntesis es básico para la preparación de los cerámicos BNBCT6:xPr como por ejemplo activa la reactividad de la materia prima, remueve algunas impurezas como moléculas de agua y dióxido de carbono, acelera la difusión de los átomos, abre enlaces moleculares para formar otros nuevos, etc. El análisis de termogravimetría (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron con el fin de analizar el comportamiento térmico y los cambios del peso en el proceso de calcinación. Estos análisis fueron llevados a cabo a partir de temperatura ambiente hasta los 800°C en una atmosfera de gas de nitrógeno a la muestra BNBCT6:xPr ($x=0.5\%$), la cual previamente fue tratada térmicamente por 24 horas y precalcina hasta 300°C por 1 hora.

En la Figura 25 se presenta la curva TGA de la resina polimérica seca de la muestra BNBCT6:xPr con $x=0.5\%$, la cual detalla la pérdida de peso conforme se incrementa la temperatura hasta quedar el 55.5% de la masa inicial. Se observa que la curva azul decrece lentamente desde la temperatura ambiente hasta 300 °C, en donde alcanza una pérdida de peso de 3.4% debido a la evaporación del agua remanente en la muestra [101]. La resina pierde rápidamente el 36.9% de su peso entre los 300 °C y los 550 °C debido a la descomposición de la parte orgánica, la cual tiene como producto CO_2 . De esta última temperatura, y hasta alcanzar los 800°C; la muestra disminuye la magnitud

de la razón de cambio peso con el incremento de la temperatura perdiendo solo un 4.1% más de su peso original. Es decir; de 300 °C a 800°C la muestra disminuye su masa en 41% asociándose principalmente a la descomposición-oxidación de la red polimérica con desprendimiento de CO_2 y a la cristalización de la solución sólida BNBT6:xPr [102, 103].

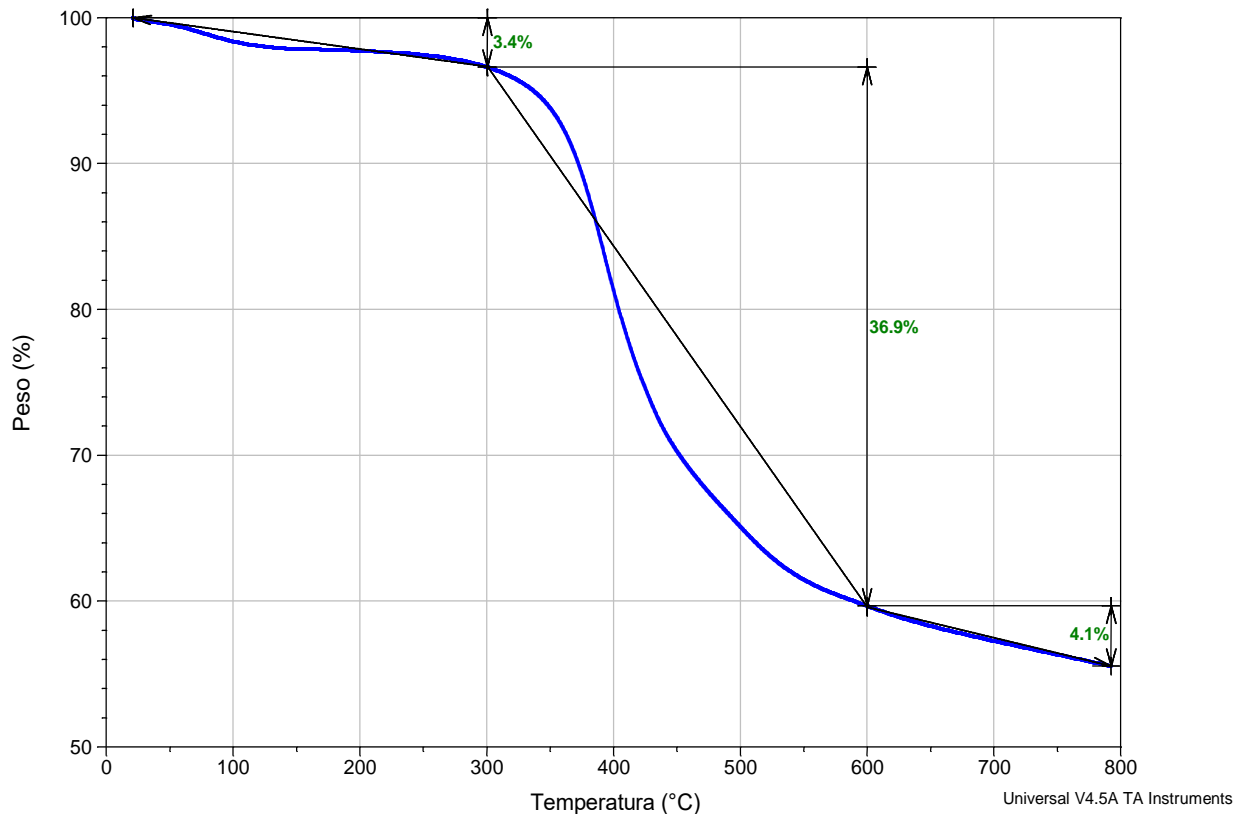


Figura 25. Curva TGA de la muestra BNBT6:xPr (x=0.5%)

La curva DSC de la muestra BNBT6:xPr (x=0.5%) se puede apreciar en Figura 26. Desde la temperatura ambiente hasta los 300 °C se tiene un proceso de absorción de calor debido a la evaporación de agua remanente en la muestra [104]. En el rango entre 300 °C a los 600 °C es donde ocurre la transformación de los precursores mediante reacciones exotérmicas, las cuales se pueden apreciar en la curva como 2 picos anchos con máximos de reacción bien definidos en las temperaturas de 435 °C y 518 °C relacionados a la descomposición de materiales orgánicos y con la formación material cerámico [105, 102, 106].

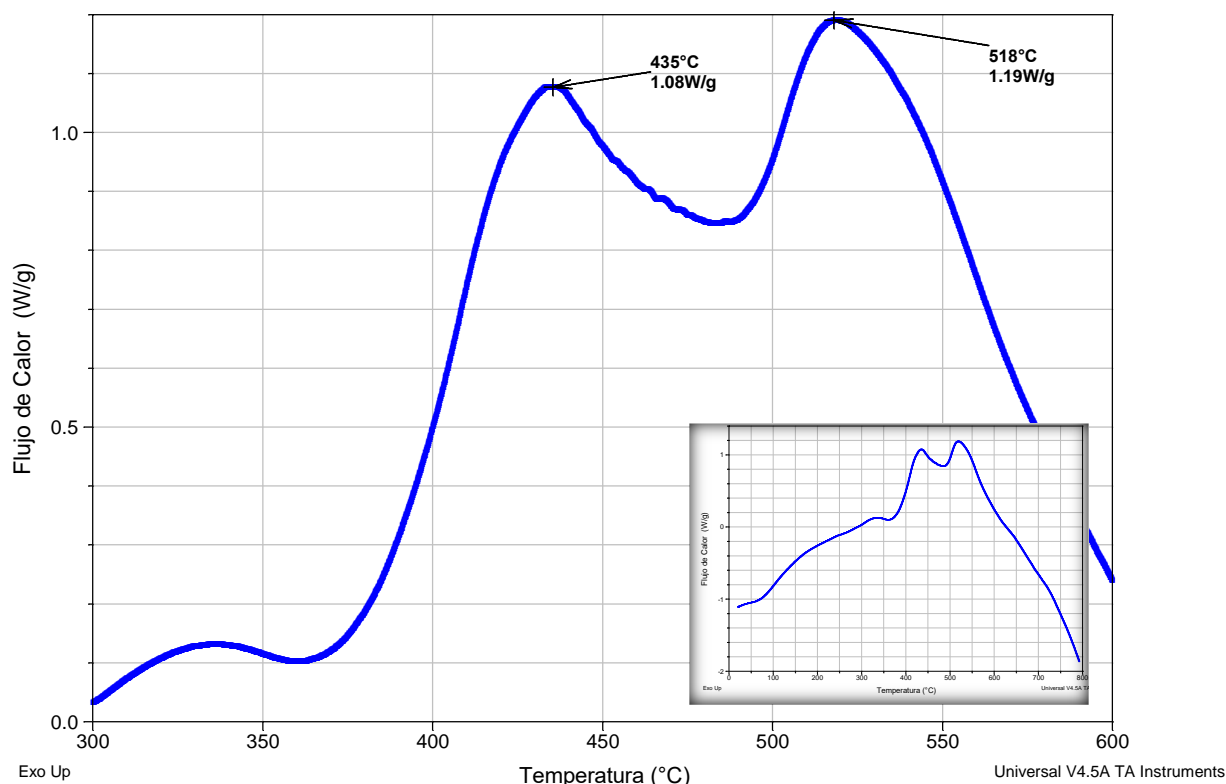


Figura 26. Curvas DSC de la muestra BNBCT6:xPr (x=0.5%).

4.2 Caracterización estructural.

4.2.1 Difracción de rayos X.

La estructura cristalina de los polvos y muestras sinterizadas de BNBCT6:xPr ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7%) fueron examinados mediante difracción de rayos X (XRD) con un equipo marca Bruker modelo, D8 Advanced con lámpara de cobre y detector tipo Linx Eye. Las condiciones para el barrido en 2θ fue de 20° a 80° aplicando un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA en el generador de rayos X. La Figura 27 muestra los difractogramas de los polvos cerámicos BNBCT6:xPr ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7%) obtenidos por el método Pechini y sintetizadas a 800°C durante 1 hora. Las reflexiones de difracción para todas las muestras coinciden las posiciones de Bragg de un modelo de estructura tipo perovskita con simetría cúbica y sin presencia de fase secundaria [7]. Es notable que las

reflexiones de difracción son anchas y de baja intensidad debido al tamaño reducido de cristalito que se tiene en los polvos cerámicos.

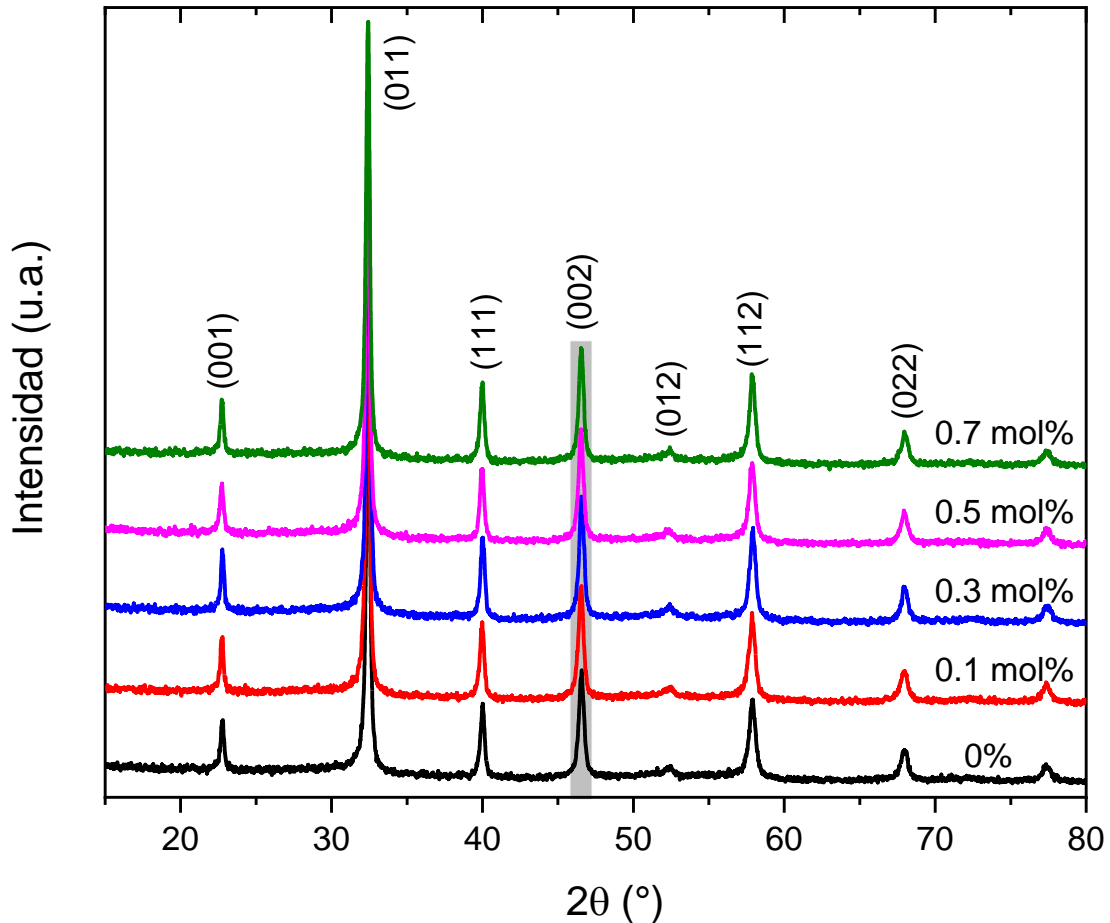


Figura 27. Difractogramas de polvos BNBCT6:xPr sintetizados por Pechini a 800°C por 1 hora.

Con base en la estructura cristalina tipo perovskita característica y los difractogramas, se puede decir que los iones de bario, calcio y praseodimio ingresaron en la estructura cristalina del BNT para formar una solución sólida. También es muy interesante ver que los máximos de los patrones de difracción de las muestras se desplazan hacia ángulos 2θ menores conforme el contenido de Pr^{3+} se va incrementando, lo que sugiere que la red cristalina expande sus dimensiones (ver Figura 28). Resulta viable la sustitución de Bi^{3+} por Pr^{3+} dado que el radio iónico de Pr^{3+} es menor que el de Bi^{3+} . Si se toma en cuenta que la red puede contraerse alrededor de los sitios vacantes, una posibilidad es

que (dado que el Pr_2O_3 es menos volátil que el Bi_2O_3) la sustitución de Bi^{3+} por Pr^{3+} resulte en menos vacantes del sitio A y de oxígeno y la celda se vuelve más grande con un mayor contenido de Pr dentro de las concentraciones exploradas. Los patrones XRD obtenidos se indexaron a la estructura tipo perovskita con simetría cúbica.

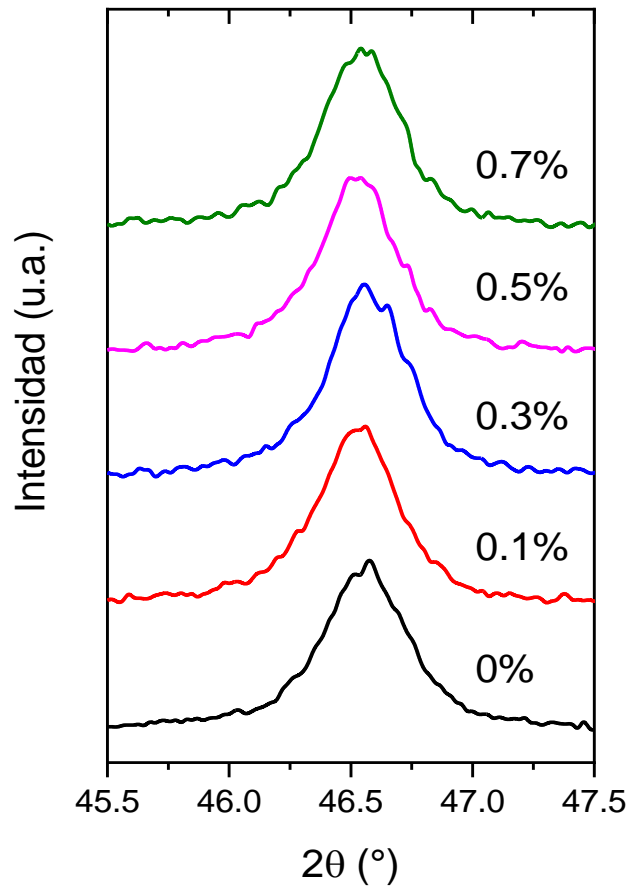


Figura 28. Magnificación del pico de difracción 002 donde se observa la afectación del contenido de Pr^{3+} .

Los patrones de difracción de rayos X de los cerámicos BNBCT6:xPr ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7%) sinterizados a $1,100^{\circ}C$ por 2 horas se muestran en la Figura 29. Se observa que se conserva la estructura cristalina tipo perovskita del BNT sin fase secundaria reportada en la tarjeta PDF 01-089-3109 [7, 20]. Así mismo, es notable que las reflexiones de difracción son más delgadas y de mayor intensidad en comparación a las reflexiones de los polvos cerámicos de la Figura 27, esto relacionado al crecimiento del grano después de la sinterización.

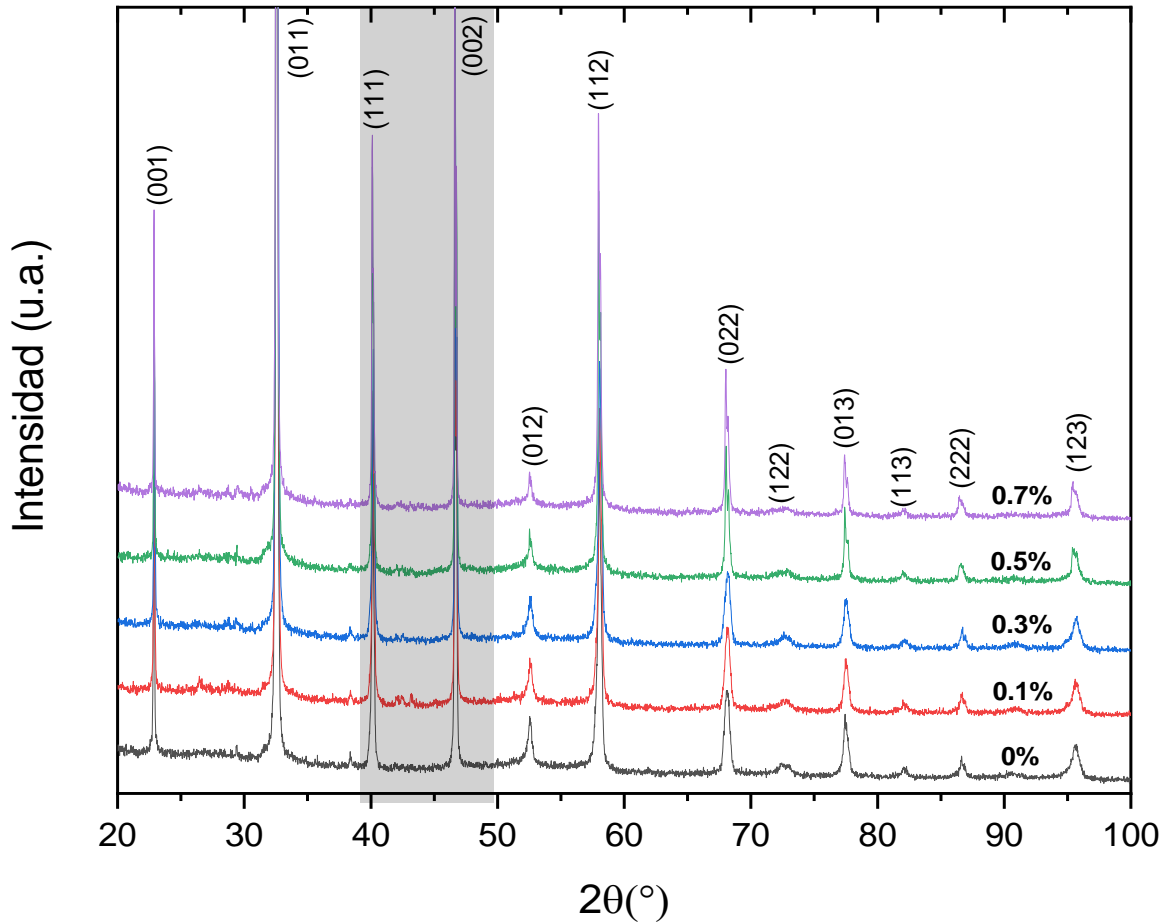


Figura 29. a) Patrones DRX de los cerámicos densificados de BNBCT6:xPr a 1100°C por 2 horas.

La Figura 30 amplía los ángulos 2θ seleccionados en el rango de 38° a 41° y de 45.5° a 47.5° para una mejor identificación de la fase. En los límites de la frontera morfotrópica (MPB) de las soluciones sólidas basadas en BNT-BT, coexisten las simetrías romboédricas $R3c$ y tetragonal $P4mm$; las cuales quedan manifestadas en los picos divididos 111 y 002 del modelo cúbico y la aparición del pico 113 del lado izquierdo del pico de difracción 111 [15, 107]. Se puede observar que la división de los picos de difracción 111/-111 y 002/200 se vuelven más evidentes conforme se va aumentando la cantidad de Pr^{3+} , lo cual podría atribuirse a la fase romboédrica polar y la fase tetragonal débilmente polar, respectivamente. La Tabla 2 muestra las densidades calculadas a partir de los patrones de difracción de las cerámicas sinterizadas de BNBCT6:xPr.

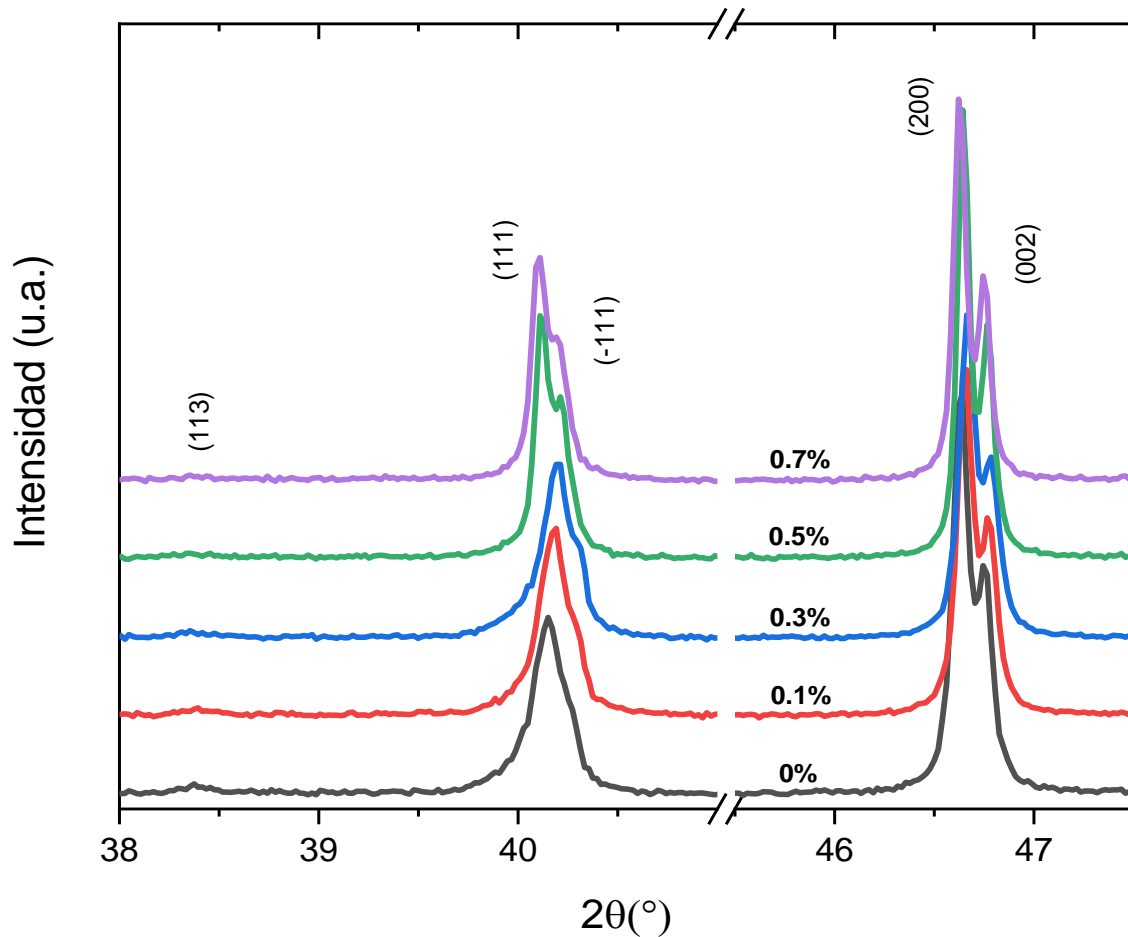


Figura 30. Magnificación en 2θ entre 38-47.5°.

4.2.2 Microscopia electrónica de barrido.

La morfología de las muestras cerámicas BNBCT6:xPr sinterizadas fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) mostradas en la Figura 31. Se observa que se obtuvieron microestructuras completamente densificadas con granos bien crecidos debido a la ruta de síntesis empleada [108, 109]. Todas las muestras sinterizadas no tienen fase secundaria visible y exhibieron morfología con partículas de forma pseudocúbica. En la muestra BNBCT6:xPr con $x=0\%$ (Figura 31, a) se observa una microestructura irregular comparadas con las muestras dopadas con Pr^{3+} (Figura 31, b-e), en las que se tiene una distribución de la microestructura más homogénea.

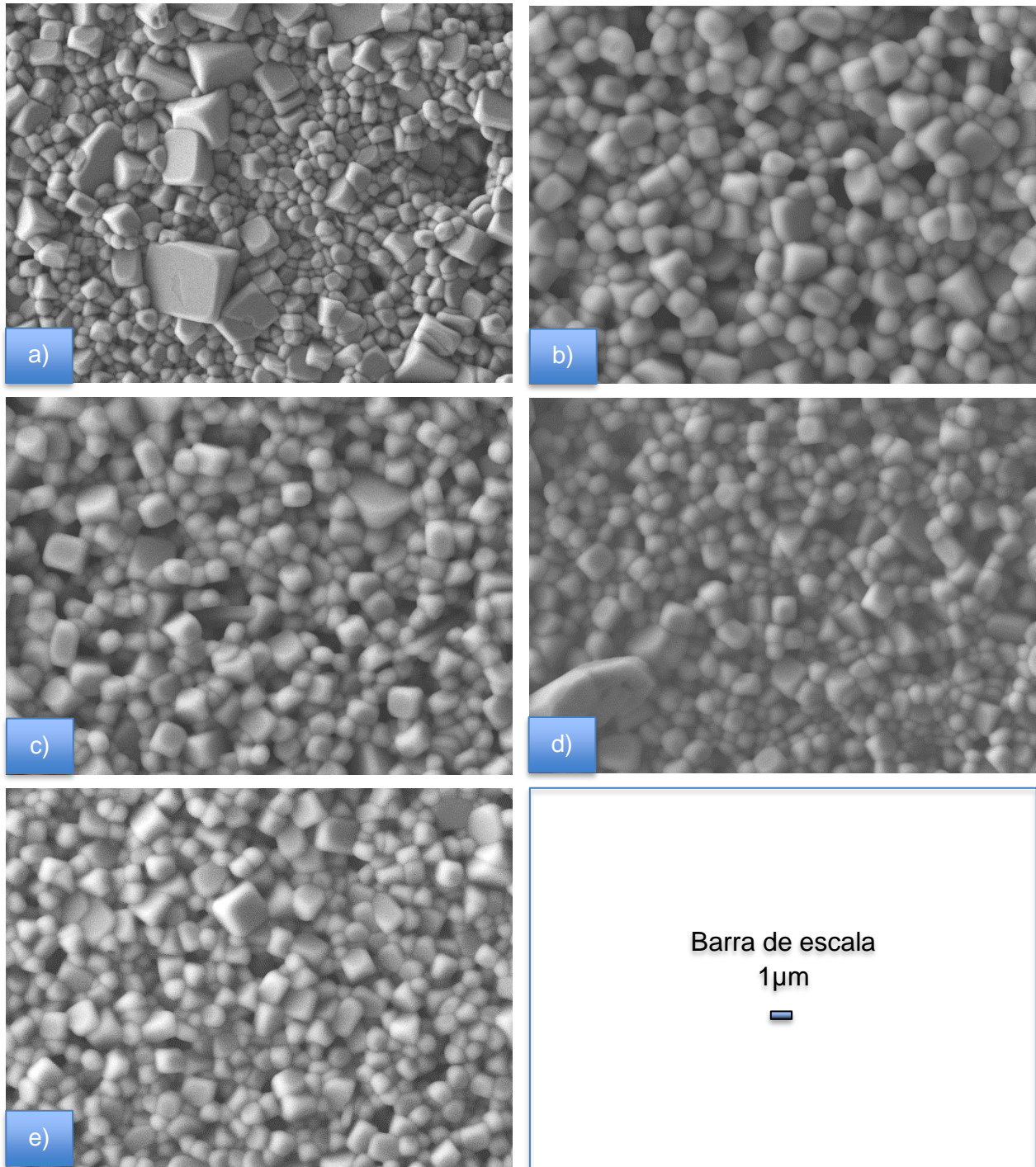


Figura 31. Micrografías los cerámicos BNBCT6:xPr sinterizados a 1100°C por 2 horas. a) $x=0\%$, b) $x=0.1\%$, c) $x=0.3\%$, d) $x=0.5\%$ y e) $x=0.7\%$,

La Figura 32 muestra los espectros de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva del cerámico BNBCT6:xPr con $x=0$ (EDS por sus siglas en ingles) para analizar la

composición elemental de los granos de diferentes tamaños. El inciso *a* de la figura, señala dos granos de diferente tamaño de la micrografía y se puede observar que entre los granos más pequeños (inciso *b*) y los granos más grandes (inciso *c*) no existe diferencias aparentes en cuanto a su composición química, ya que están caracterizados por altas concentraciones de titanio (Ti), bismuto (Bi) y sodio (Na); y cantidades menores de bario (Ba), calcio (Ca) y oxígeno (O), como era de esperarse debido al diseño de la solución sólida.

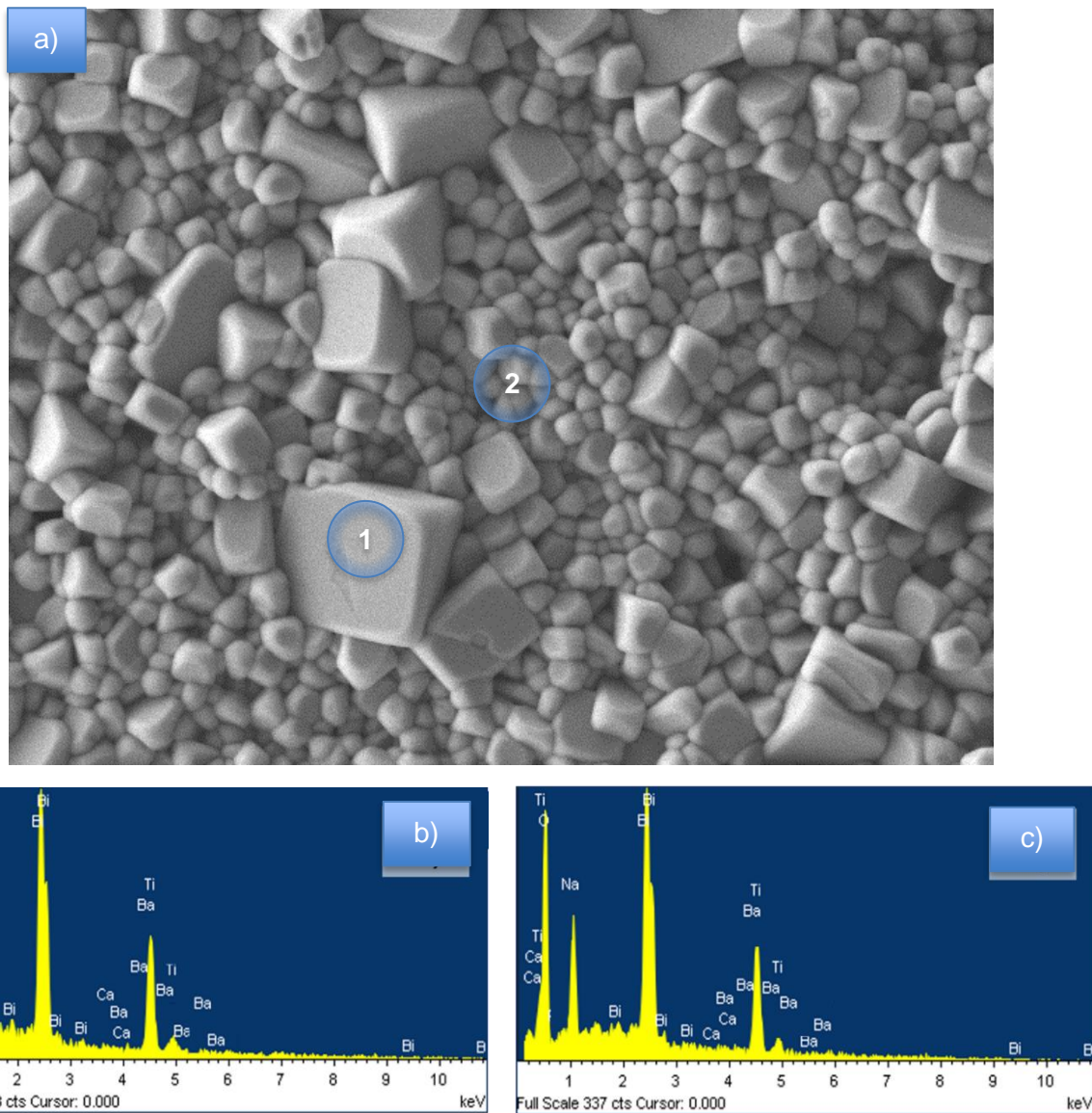


Figura 32. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr ($x=0$) en donde se observa granos de diferente tamaño: grandes (1) y pequeñas (2). b) Espectros EDS de granos pequeños y c) Espectros EDS de granos grandes.

Las micrografías y los espectros EDS de los cerámicos BNBCT6:xPr ($x=0.1\%$, 0.3% , 0.5% y 0.7%) se muestran en la Figura 33, la Figura 34, la Figura 35 y la Figura 36, respectivamente. En todas las micrografías de las muestras cerámicas a diferentes concentraciones de Pr^{3+} se ve la morfología con partículas de forma pseudocúbica. Así mismo, se puede observar que los espectros EDS de las muestras cerámicas analizadas confirman la presencia de los elementos químicos de la solución sólida mostrando altas concentraciones de Bi, Ti, Na, Ba y O; y mínimas concentraciones de Ca y Praseodimio Pr, ya que se encuentran en un muy bajo porcentaje dentro de la solución sólida BNBCT6:xPr.

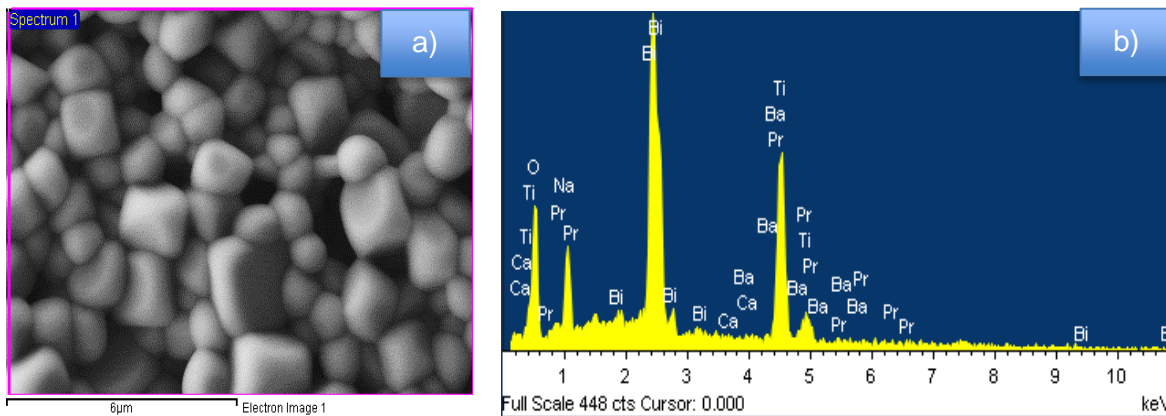


Figura 33. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr ($x=0.1\%$). b) Espectros EDS de la muestra correspondiente.

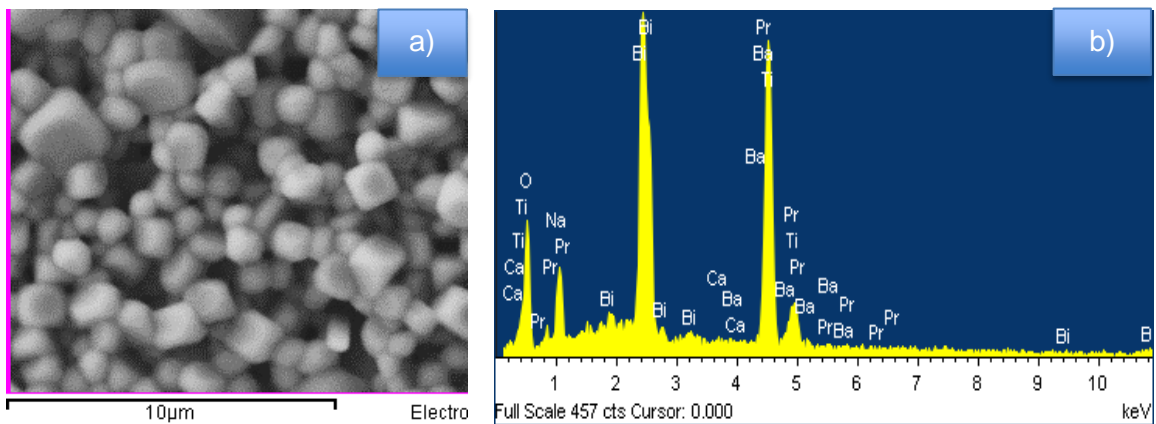


Figura 34. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr ($x=0.3\%$). b) Espectros EDS de la muestra correspondiente.

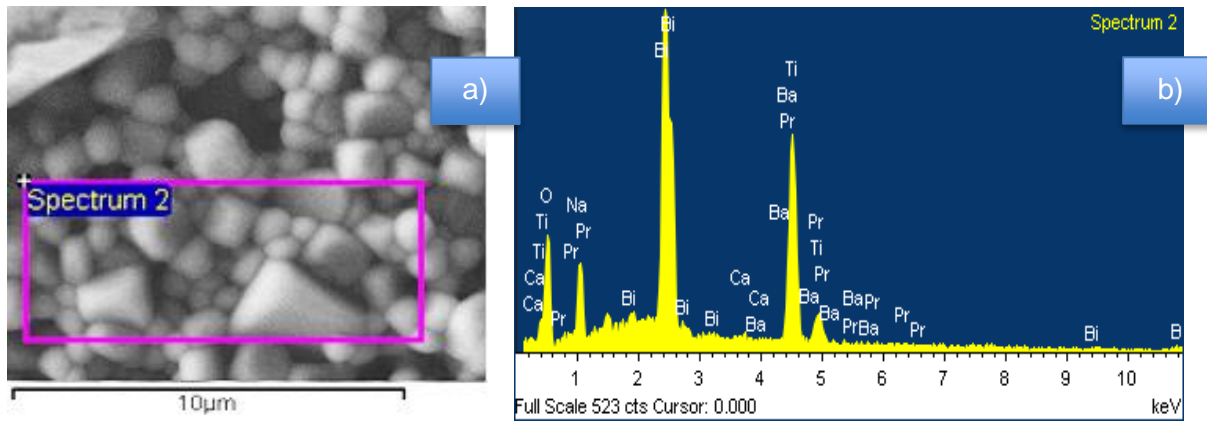


Figura 35. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr ($x=0.5\%$). b) Espectros EDS de la muestra correspondiente.

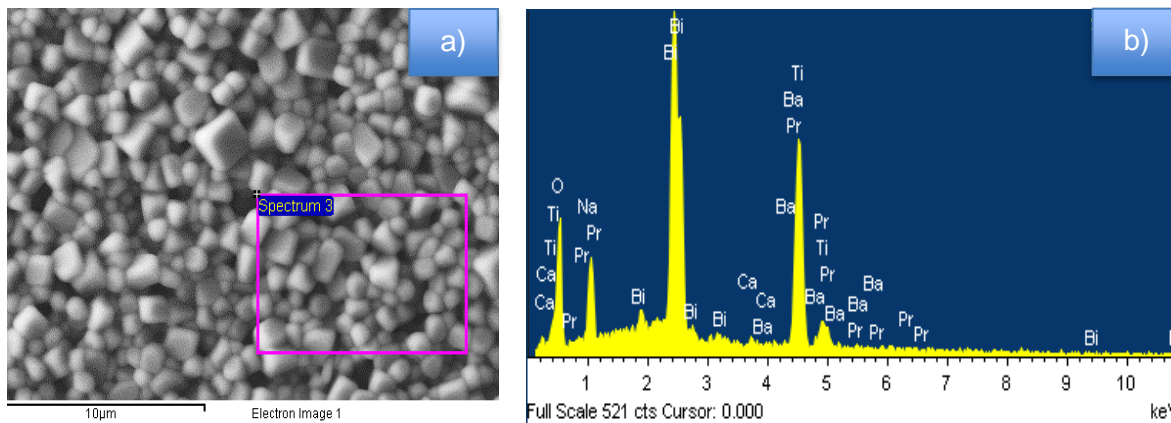


Figura 36. a) Micrografía del cerámico BNBCT6:xPr ($x=0.7\%$). b) Espectros EDS de la muestra correspondiente.

La Tabla 2 muestra la densidad promedio y el tamaño de grano para los cerámicos dopados y sin dopar con Pr^{3+} . El tamaño promedio del grano, en las muestras cerámicas para los diferentes contenidos de Pr^{3+} , estuvieron dentro del rango de 0.60 y $1.85 \mu m$. Se observa que conforme se incrementa el contenido de Pr^{3+} en cada muestra cerámica, el tamaño de grano se va reduciendo, por la tanto su densidad aumenta. La reducción en el tamaño de grano concuerda con informes previos que reportan que los elementos de tierras raras actúan como un agente de fijación, lo que lleva a la inhibición de la difusión de la frontera de grano [110, 111, 39]. El Pr^{3+} juega un rol de inhibidor durante el proceso de crecimiento del grano debido a la menor tasa de difusión en el BNT dopado con Pr [40, 112].

Tabla 2. Tamaño de granos y densidades calculados para las muestras cerámicas BNBCT6:xPr (x=0, 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 % mol).

Muestra (mol%)	Tamaño de grano (μm)	Densidad calculada (g/cm^3)	Promedio de densidad medida (g/cm^3)	Densificación de Cerámica (%)
0	1.16 ± 0.56	5.98	5.75	96
0.1	1.56 ± 0.29	5.98	5.63	94
0.3	1.30 ± 0.27	5.98	5.68	95
0.5	1.06 ± 0.23	5.98	5.70	95
0.7	0.93 ± 0.28	5.98	5.72	96

4.3 Evaluación eléctrica

Para medir las propiedades eléctricas, las cerámicas sinterizadas de BNBCT6:xPr (x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7%) fueron pulidas hasta 1 mm de espesor, y después, se les colocó electrodos de plata por ambas caras circulares fijados con un tratamiento térmico de 600 °C durante 30 minutos. Posteriormente, las muestras cerámicas fueron polarizadas a temperatura ambiente empleando un campo eléctrico de C.D. a 4 kV/mm durante 30 minutos dentro de un aceite dieléctrico. La permitividad (ϵ_{33}^T) y las pérdidas ($\tan \delta$) dieléctricas se midieron antes y después de polarizar con un analizador de impedancia (Agilent 4294A). La constante piezoeléctrica d_{33} se midió después de 24 horas del proceso de polarización empleando un sistema d_{33} -PiezoMeter (Piezotest). La permitividad dieléctrica (a la frecuencia de resonancia), los coeficientes piezoeléctricos (d_{33} , e_{33} y h_{33}), así como los coeficientes de acoplamiento electromecánico k_i y la rigidez elástica c_{ij} , para los modos radial y de espesor, se calcularon utilizando un método iterativo automatizado [58]. Los ciclos de histéresis ferroeléctricos se midieron a temperatura ambiente utilizando una estación de trabajo ferroeléctrica RT66b (Radiant Technologies Inc.) a 10 Hz.

Para determinar las conductividades del interior del grano, se recolectaron datos de los espectros de impedancia entre 100 mHz y 1 MHz con un voltaje aplicado de 100 mV usando un analizador de respuesta de frecuencia (Solartron 1260) conectado a una interfaz dieléctrica (Solartron 1296A) en un intervalo de temperatura de 400° C a 900 °C con pasos de 25 °C.

4.3.1 Análisis dieléctrico

La Figura 37 presenta la permitividad dieléctrica (ϵ_r) y las tangentes de pérdidas ($\tan \delta$) para la muestra cerámica de BNBCT6:xPr ($x=0$) en función de la temperatura a frecuencias de 100 Hz, 1,000 Hz y 10,000 Hz. En la Figura 37(a) se puede observar un aumento muy brusco de la permitividad alrededor de 110°C y máximos locales de la permitividad en alrededor de 250°C (permitividad máxima, T_m). La T_m representa la temperatura de relajación de la transición romboédrica-tetragonal al mostrar un leve grado de dependencia de la frecuencia producida a partir de una fracción de nano regiones polares (PNRs), común en los ferroeléctricos relaxores [113, 114, 50, 62]. El comportamiento relaxor que se observa es atribuida al desorden estructural en el arreglo de los cationes del sitio A y a la fluctuación composicional [115]. Así mismo, la Figura 37(b) muestra que las pérdidas dieléctricas se encuentran debajo del 0.1% cerca de la T_m .

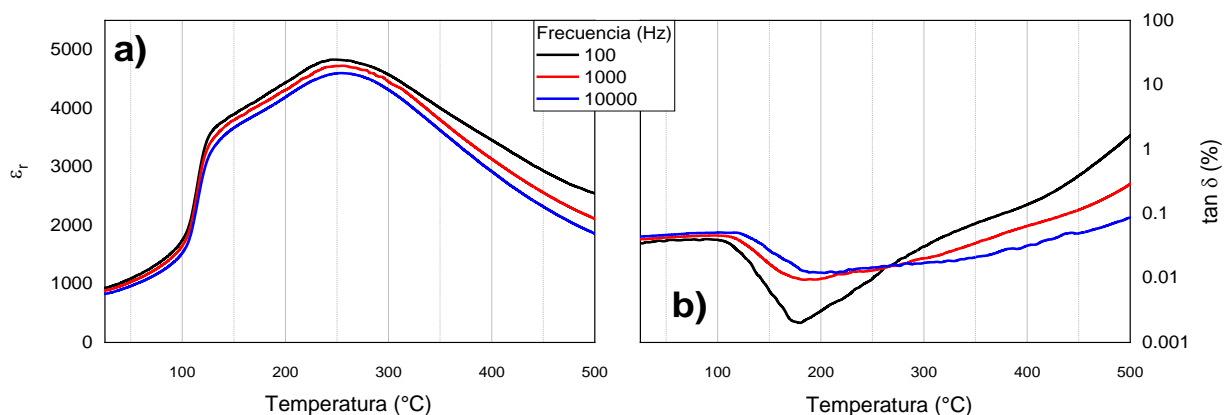


Figura 37. a) Permitividad dieléctrica y b) tangente de pérdidas dieléctricas para el BNBCT6:xPr ($x=0\%$) a diferentes frecuencias.

Las curvas ϵ_r y $\tan \delta$ en % en función de la temperatura para las muestras cerámicas dopadas con diferentes cantidades de Pr^{3+} y sin dopar se comparan en la Figura 38a con una sola frecuencia de 1 kHz (frecuencia de trabajo). Se observa que conforme aumenta el contenido de Pr^{3+} la permitividad dieléctrica se reduce. Además, se puede ver que en la muestra $x=0.3\%$ mol se mejora la permitividad dieléctrica cerca de la temperatura ambiente. De manera general, todas presentan un aumento brusco en la permitividad en alrededor de 110°C y máximos locales de la permitividad en alrededor de 250°C con transiciones suaves en donde los valores más altos de permitividad se dan en un intervalo de temperatura más amplio por ser un ferroeléctrico relaxor [41]. También, en la Figura 38b podemos ver que todas las cerámicas presentan un comportamiento dieléctrico con una respuesta de baja pérdida dieléctrica, es decir; debajo de 0.1% alrededor de la T_m , lo cual es muy similares a estudios de BNBT4 encontrados en la bibliografía [14, 116, 117, 118].

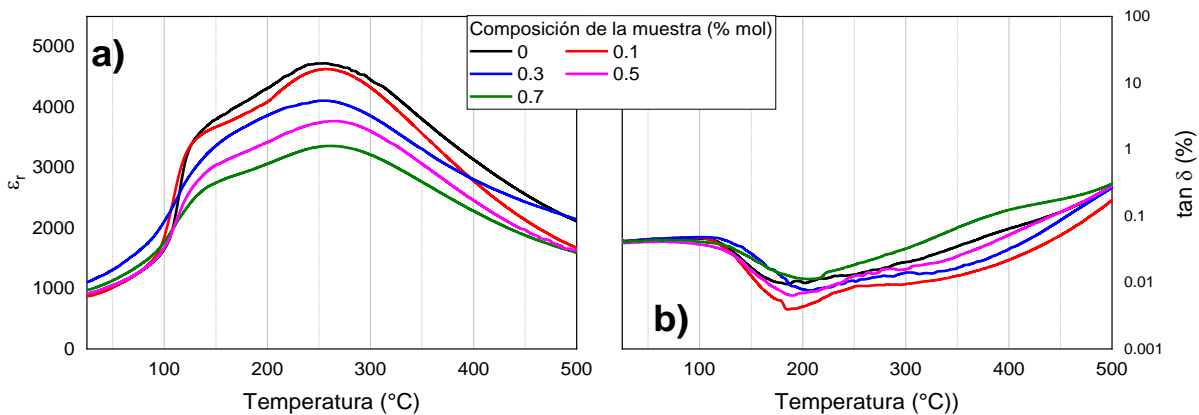


Figura 38. a) Permitividades dieléctricas y b) pérdidas para las muestras BNBT6:xPr a 1kHz.

4.3.2 Análisis piezoeléctrico

La Figura 39 muestra los espectros de impedancia compleja para los modos resonantes radial y espesor (de un disco cerámico BNBT6:xPr $x=0.5\%$ mol polarizado en espesor). La parte real de la impedancia compleja (resistencia, R) y la parte real de la admitancia compleja (conductancia, G) son una representación alternativa del módulo y el ángulo de fase (ver Figura 40). Este tipo de gráfico se selecciona para determinar las frecuencias de los valores máximos de G y R [119]. Además, en la Figura 39 se indican los espectros

reconstruidos tras la inserción de los coeficientes del material calculados en la expresión de la impedancia compleja en comparación con la frecuencia para cada resonancia dada. La precisión de esta reconstrucción se considera como una prueba de calidad de los parámetros del material, ya que se caracteriza por el factor de regresión (R^2) de los picos reconstruidos a los experimentales [120]. La mayor validez de los coeficientes R^2 (~ 1) esta elevada en ambas resonancias consideradas (Tabla 3).

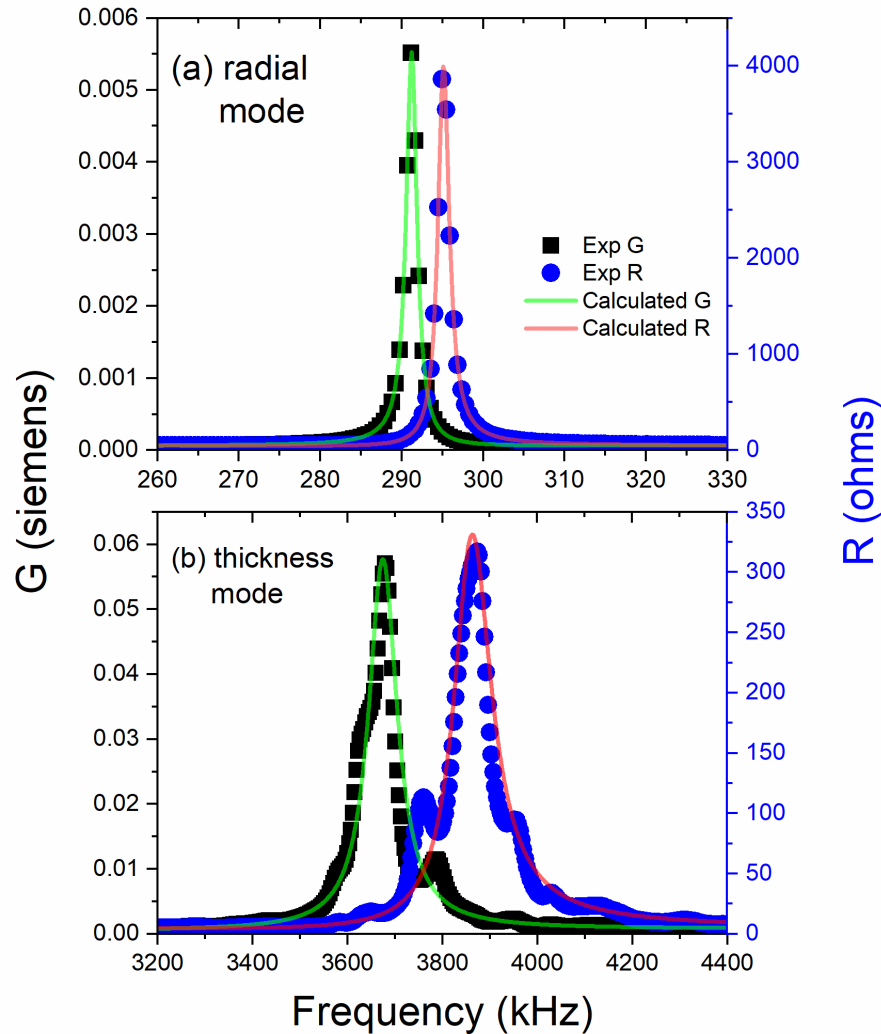


Figura 39. Espectros experimentales y calculados después de la determinación de parámetros, mediante el análisis iterativo de la impedancia compleja para los modos a) radial y b) espesor de un disco delgado polarizado en espesor.

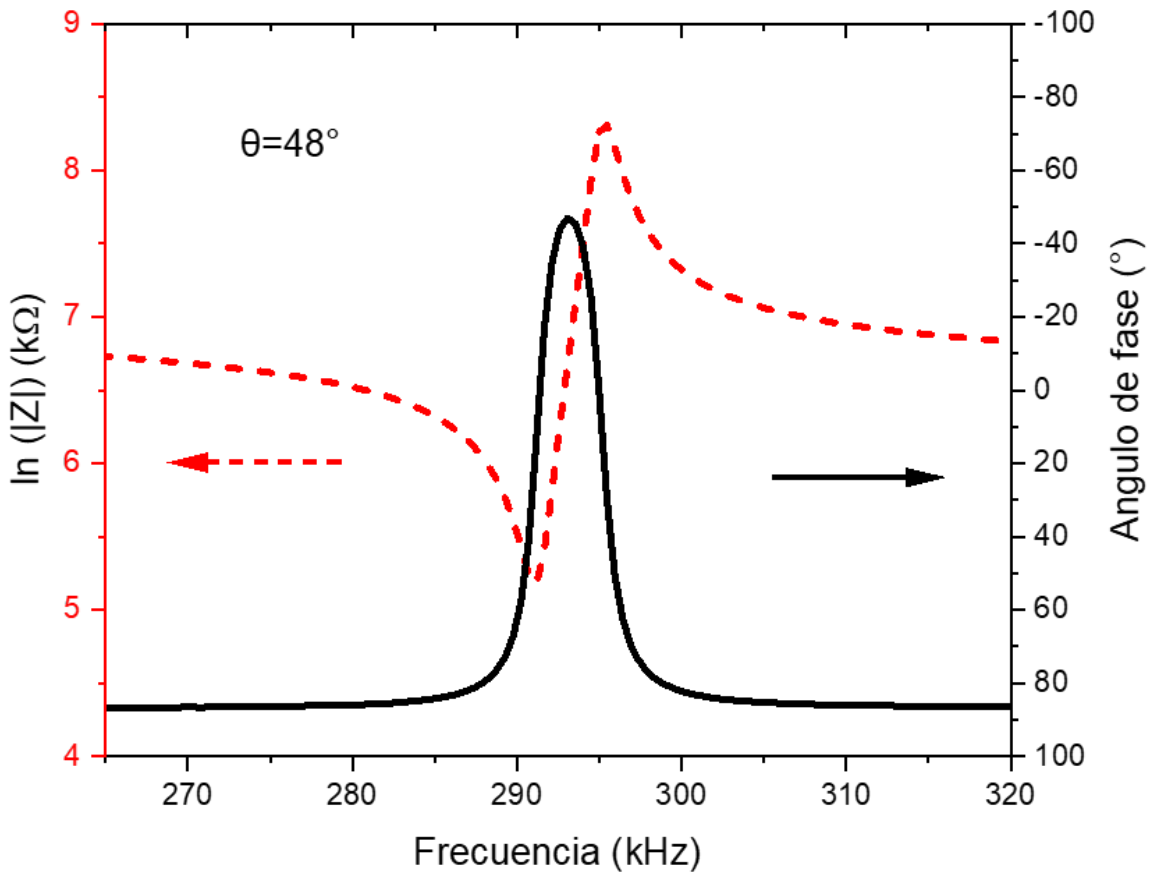


Figura 40. Espectro de resonancia radial para la muestra cerámica BNBCT6:xPr con $x = 0.5\%$ mol.

Se sabe que un perfil de resonancia más cuadrado está relacionado con una actividad piezoeléctrica mejorada (ver Figura 40)., sin embargo, esto sugiere que para los materiales basados en BNT aún se necesita una mayor optimización de las condiciones de polarización en el sistema. El ángulo de fase máximo (θ_{max}) es de 90° , por lo que el valor más cercano a este ángulo mostrará un alto grado de polarización. Para la muestra cerámica BNBCT6:xPr con $x = 0.5\%$ mol, el valor de θ calculado fue de 48° .

Los coeficientes de acoplo elástico s_{ij}^* y de rigidez elástica c_{ij}^* , la permitividad dieléctrica y los coeficientes piezoeléctricos se calcularon a partir de la dependencia en la frecuencia de la impedancia compleja (ver Tabla 3) mediante un método iterativo automático [58]. Además, también se determinaron los coeficientes de acoplamiento electromecánicos

(k_i) y los números de frecuencia (N_i). Este conjunto de parámetros calculados incluye los tres tipos de pérdidas: dieléctricas, piezoeléctricas y elásticas.

Los coeficientes de acoplamiento piezoeléctricos como k_p , k_{31} y k_t son mediciones que nos dice la fracción de energía mecánica convertida en eléctrica y viceversa. Los coeficientes piezoeléctricos de carga como d_{33} y d_{31} son las polarizaciones generadas por unidad de estrés mecánico aplicado a un material piezoeléctrico y viceversa. El k_p más alto se observó en la muestra de cerámica BNBCT6:xPr con $x = 0.5\%$ mol, lo cual sugiere que se esperan las constantes piezoeléctricas ($-d_{31}$ y d_{33}) más grandes para esta composición. Esta condición es atribuible al MPB y a la microestructura fina que permite una fácil polarización. Además, la inclusión de los iones Pr^{3+} en el sitio A de la perovskita reduce la fijación de dominios y facilita el movimiento de la pared de dominio [6].

Tabla 3. Coeficientes piezoeléctricos obtenidos para los modos radial y espesor de los cerámicos BNBCT6:xPr.

Coeficientes de Acoplo Elástico: $s_{ij}^* = (s_{ij})_{\text{real}} + i(s_{ij})_{\text{img}} \quad [10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}]$					
Muestra (% mol)	s_{11}^E	s_{12}^E	s_{66}^E	s_{11}^D	s_{12}^D
0	8.50-0.04i	-2.73+0.01i	22.45-0.10i	8.36-0.04i	-2.86+0.01i
0.1	8.78-0.04i	-2.19+0.01i	21.94-0.10i	8.65-0.04i	-2.32+0.01i
0.3	8.76-0.04i	-2.50+0.01i	22.52-0.10i	8.62-0.04i	-2.64+0.01i
0.5	8.39-0.05i	-2.23+0.01i	21.24-0.12i	8.29-0.05i	-2.33+0.01i
0.7	8.77-0.05i	-2.67+0.01i	22.89-0.12i	8.64-0.04i	-2.81+0.01i
Coeficientes de Rigidez elástica: $c_{ij}^* = (c_{ij})_{\text{real}} + i(c_{ij})_{\text{img}} \quad [10^{-12} \text{ N}\cdot\text{m}^2]$					
Muestra (% mol)	c_{11p}^E	c_{11p}^D	c_{33}^E	c_{33}^D	
0	13.12+0.06i	13.55+0.06i	16.75+1.20i	20.57+1.60i	
0.1	12.13+0.06i	12.47+0.05i	13.21+0.60i	15.66+0.48i	
0.3	12.43+0.05i	12.79+0.05i	14.21+0.56i	17.65+0.52i	
0.5	12.83+0.07i	13.11+0.07i	14.38+0.27i	16.22+0.41i	
0.7	12.56+0.06i	12.94+0.07i	14.80+1.01i	18.45+1.43i	

Coeficientes Piezoeléctricos					
	$[10^{-12} \text{ N/C}]$		$[10^{-3} \text{ Vm/N}]$	$[10^8 \text{ V/m}]$	$[\text{C/m}^2]$
Muestra (% mol)	$-d_{31}$	d_{33}^*	$-g_{31}$	h_{33}	e_{33}
0	25.25-0.61i	100	5.34+0.08i	34.74+1.65i	11.02+0.64i
0.1	23.98-0.56i	102	5.80+0.07i	28.89-0.27i	8.50-0.35i
0.3	23.08-0.54i	105	5.89+0.05i	37.52+0.23i	9.17-0.15i
0.5	27.17-0.59i	115	5.55+0.13i	32.76+1.52i	8.09+0.06i
0.7	25.60-0.64i	109	5.24+0.12i	34.96+2.14	10.48+0.54i
Coeficientes de Acoplo Electromecánico (k_{ij}) [%] y Número de Frecuencia (N) [kHz·mm]					
Muestra (% mol)	k_p	k_{31}	k_t	N_p	N_t
0	22	13	33	3137	2757
0.1	21	13	36	3009	2538

0.3	21	12	34	3064	2577
0.5	25	16	34	3113	2538
0.7	21	12	35	3078	2616
	Permitividad Dieléctrica			R ²	
Muestra (% mol)	ϵ_{33}^T	ϵ_{33}^S		Radial	Thickness
0	533.41-20.46i	358.52+3.86i		0.9974	0.9127
0.1	467.32-16.62i	332.23-5.53i		0.9944	0.9587
0.3	442.41-14.50i	276.03-6.19i		0.9969	0.9585
0.5	549.59-13.72i	399.37-3.56i		0.9988	0.9466
0.7	550.74-25.98i	338.40-3.27i		0.9982	0.9151

*No calculado a partir de datos de resonancia.

4.3.3 Análisis ferroeléctrico

Para comprender la relación entre los fenómenos fisicoquímicos asociados con la formación de una polarización macroscópica y las propiedades electromecánicas de este material, se midió a temperatura ambiente la dependencia del campo eléctrico de polarización (ciclos P-E) en función del voltaje aplicado y la concentración. La Figura 41 presenta el ciclo de histéresis ferroeléctrica para los cerámicos BNBCT6:xPr ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7%), en donde se obtuvieron ciclos saturados y “cuadrados” para todas las cerámicas analizadas. Se sabe que los valores bajos de campo coercitivo (E_c) permiten una polarización más eficiente, mientras que los valores grandes de polarización remanente (P_r) benefician la actividad piezoeléctrica [19, 121].

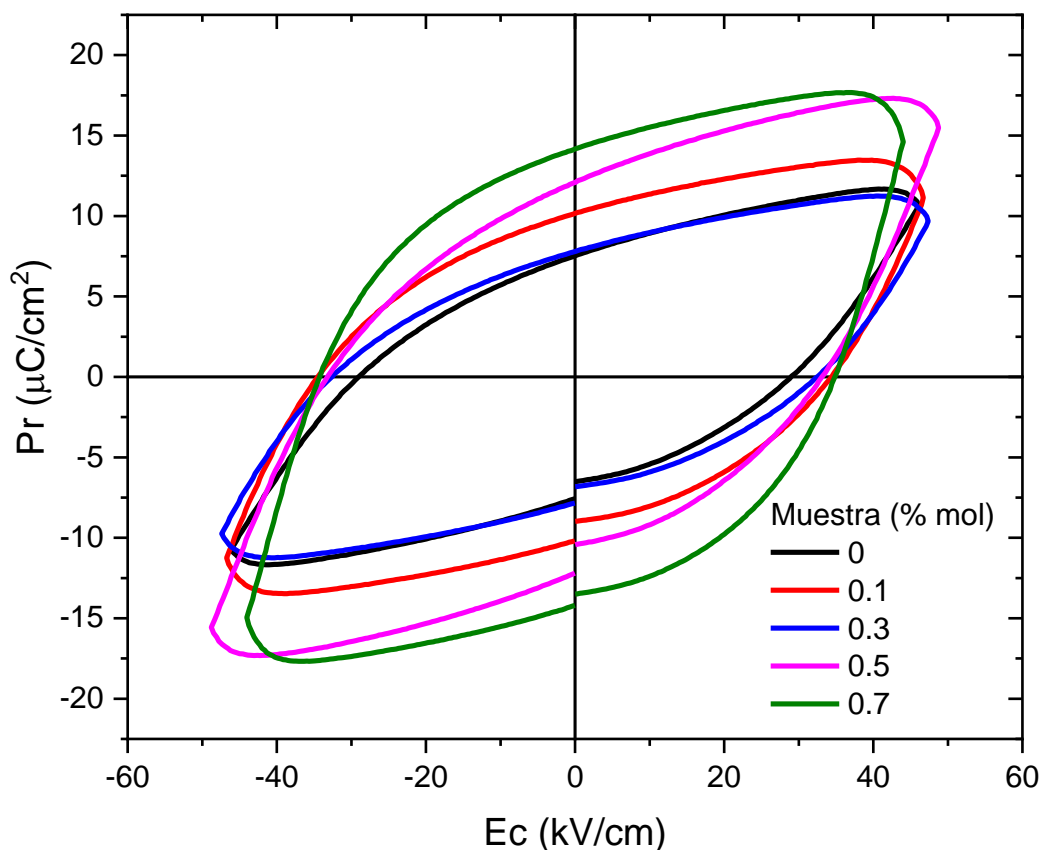


Figura 41. Ciclos de histéresis ferroeléctricos de los cerámicos BNBCT6:xPr ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7% mol)

La Figura 42 y la Figura 43 muestran que, entre todas los cerámicos BNBCT6:xPr ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7%), los valores máximos medidos de P_r ($14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y E_c ($34.7 \text{ kV}/\text{cm}$) le correspondieron a $x=0.7\%$ mol, mientras que para $x=0.5\%$ mol alcanzó la máxima polarización (P_{max}) y capacitancia (C). Estos resultados están de acuerdo con la actividad piezoeléctrica reportada.

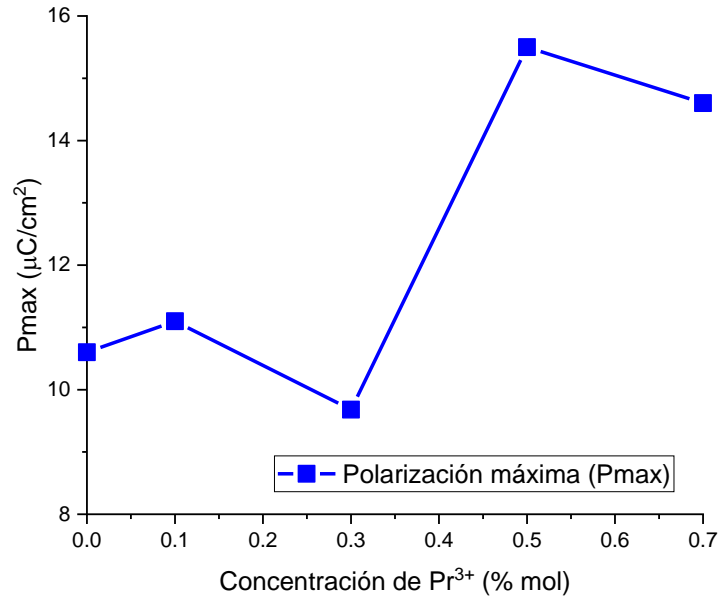


Figura 42. Polarización máxima de las cerámicas BNBCT6:xPr según concentración mol de Pr^{3+} .

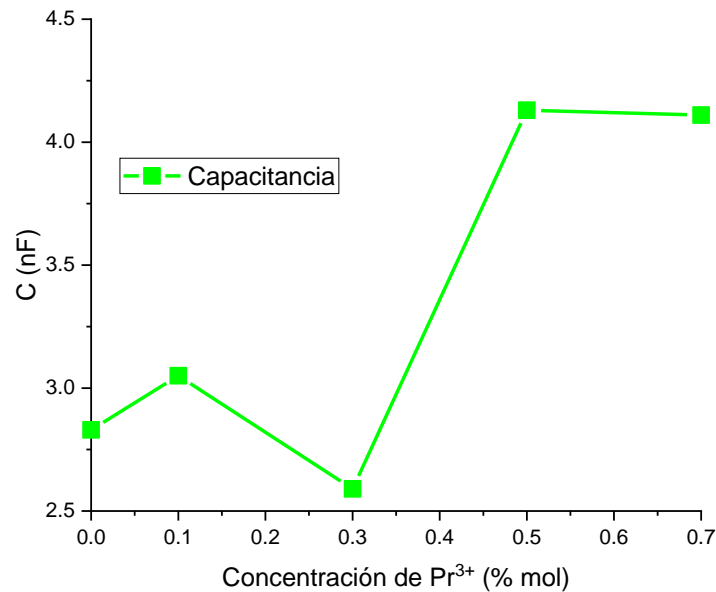


Figura 43. Capacitancias de las cerámicas BNBCT6:xPr según concentración mol de Pr^{3+} .

La Figura 44 muestra el desarrollo de la polarización remanente de la cerámica de $x=0\%$ a medida que el campo eléctrico aplicado va aumentando.

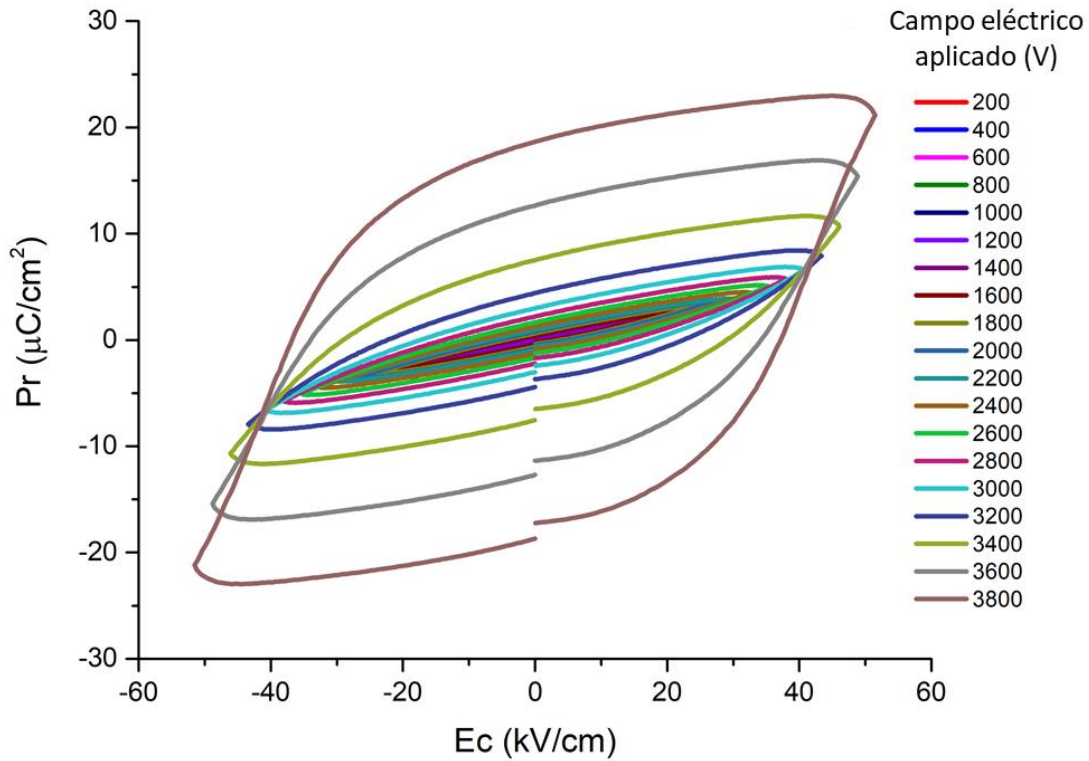


Figura 44. Histéresis ferroeléctrica de la muestra cerámica sin Pr^{3+} ($x=0\%$) con diferentes campos eléctricos aplicados.

4.3.4 Conductividad eléctrica

La espectroscopia de impedancia puede separar las contribuciones de diferentes regiones de la muestra (es decir, grano, límites de grano, electrodos) de la respuesta eléctrica total. La Figura 45 muestra los gráficos espectroscópicos Z^* (inciso *a*) y M'' y Z'' (inciso *b*) para las cerámicas BNBCT6: xPr con $x = 0.7\%$ mol. A temperaturas más bajas, se pueden distinguir dos respuestas eléctricas para todas las muestras BNBCT6: xPr en los espectros de M'' (excepto para el que tiene $x = 0.5\%$ mol) en donde la respuesta de frecuencia más baja tiene una capacitancia menor (3.7×10^{-11} hasta $4.9 \times 10^{-10} F cm^{-1}$) y se atribuye al bulto. La respuesta de frecuencia más alta tiene capacitancias que

disminuyen con la temperatura (en el rango de temperatura medido) y varían de 1.8×10^{-10} hasta $1.7 \times 10^{-9} \text{ F cm}^{-1}$, que podría atribuirse a fases secundarias no detectadas o a granos de BNT con una composición ligeramente diferente pero una conductividad eléctrica notablemente diferente. Las capacitancias extraídas de los espectros de M'' para estas dos respuestas en la muestra con $x=0.7\%$ mol se muestran en la Figura 46. Los granos más grandes observados en las micrografías (Figura 32) podrían ser granos BNT más conductores que los formados ligeramente ricos en Ba (la diferencia en la composición podría ser menor que la sensibilidad en EDS) y están dopados por un ion aceptor [122]. Para la mayoría de las muestras, esta respuesta no puede resolverse bien de la respuesta de bulbo por encima de cierta temperatura (entre 375 y 450 °C). A temperaturas más altas, se observa una respuesta de baja frecuencia adicional en los gráficos Z^* y Z'' , con capacitancias que van desde 5.7×10^{-7} hasta $9.6 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-1}$. Esto podría haberse originado en la superficie de los granos o de las pastillas sinterizadas. Las conductividades del interior del grano, extraídas de los picos M'' , se presentan como un gráfico tipo Arrhenius en la Figura 47, las conductividades son bajas, consistentes con BNT de tipo aislante (tipo III: BNT dieléctrico con baja conductividad eléctrica, principalmente electrónica, y bajas pérdidas dieléctricas) [29]. Las energías de activación oscilan entre 1,42 y 1,65 eV, estos valores están cerca de la mitad de la banda prohibida en BNT [123] y, por lo tanto, indican que la baja conductividad en estas muestras es principalmente electrónica. A temperaturas más altas, las conductividades de las muestras dopadas con Pr son muy similares y ligeramente inferiores a las de la muestra con 0% mol. Como se mencionó anteriormente, con respecto a la expansión de la celda. La sustitución de Bi^{3+} por Pr^{3+} puede conducir a concentraciones más bajas de vacantes de oxígeno (ya que el Pr_2O_3 no es tan volátil como el Bi_2O_3), reduciendo la conductividad con respecto a la muestra de 0% mol. El comportamiento aislante de estas muestras está asociado con las condiciones de procesamiento más suaves (en comparación con la síntesis en estado sólido) que evitan la formación de vacancias de oxígeno [124].

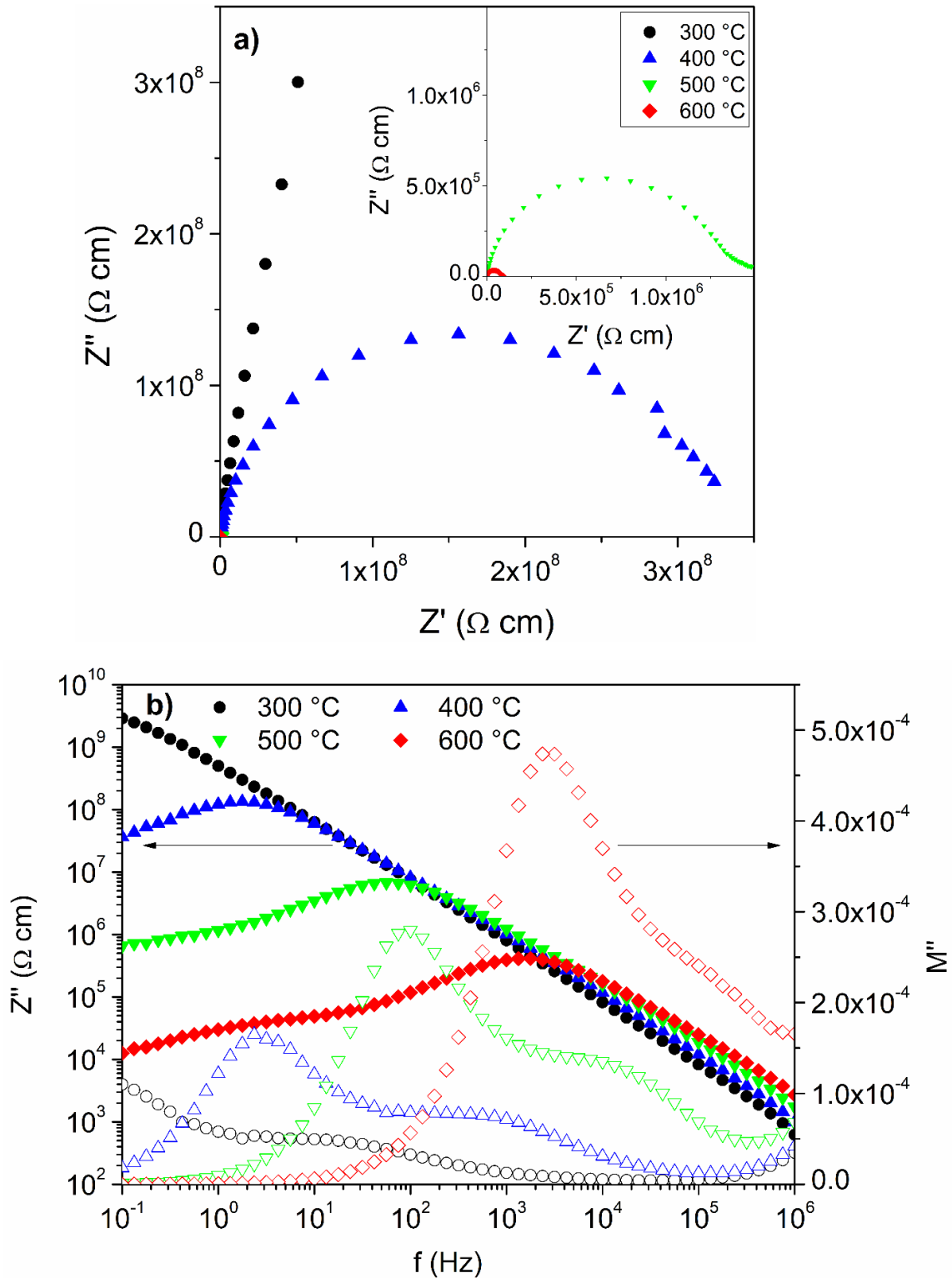


Figura 45. Gráficos espectroscópicos para las cerámicas BNBCT6:xPr con $x = 0.7$ % mol a 300, 400, 500 and 600 °C de a) Z^* and b) de Z'' and M'' . El recuadro de dentro la figura del inciso *a* muestra la respuesta eléctrica a temperaturas más altas.

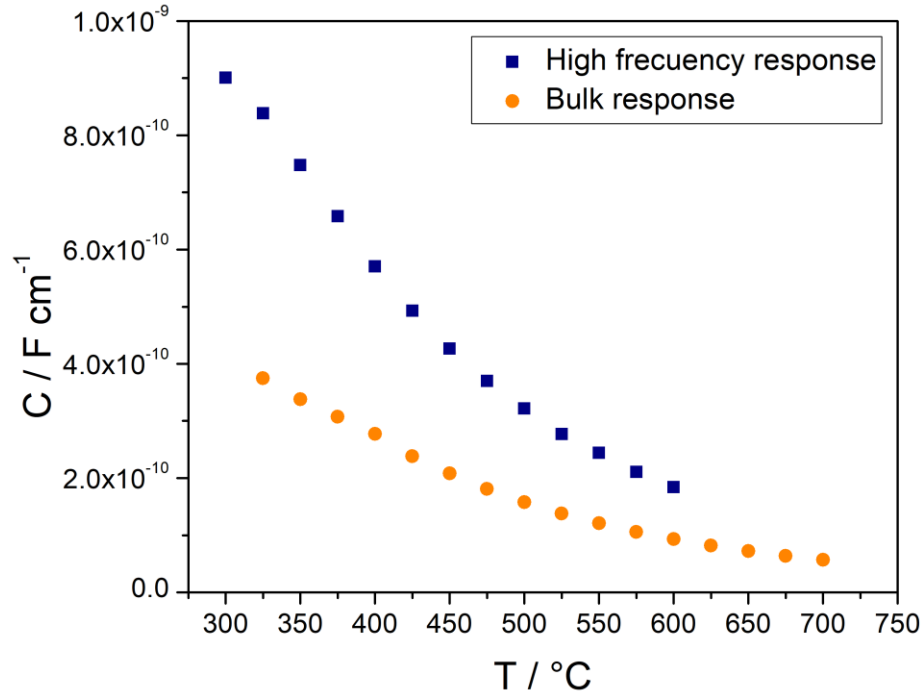


Figura 46. Capacitancias extraídas de los espectros de M'' asociados a alta frecuencia y respuesta de bulto (cerámicas BNBCT6:xPr con $x = 0.7\%$ mol).

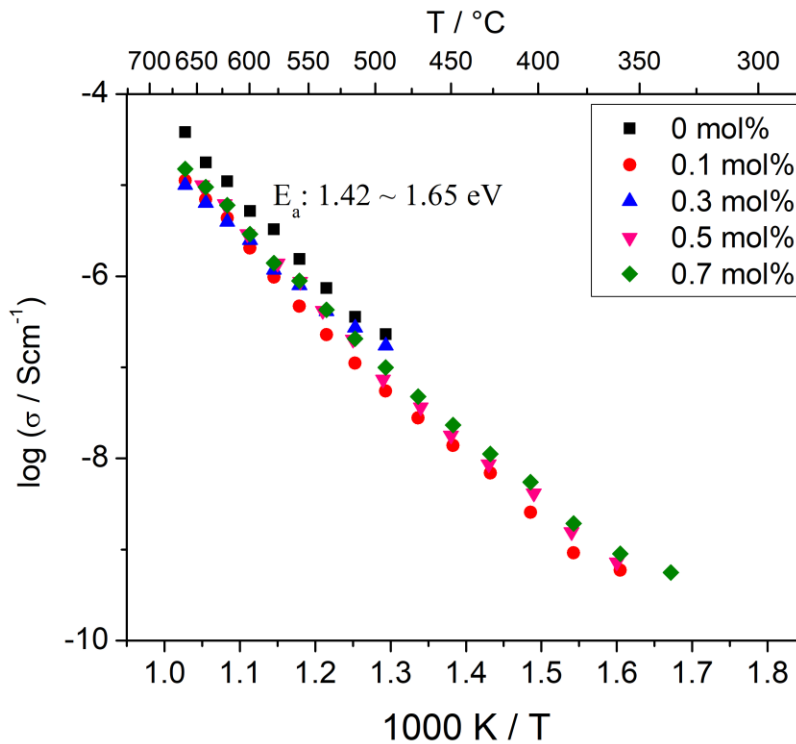


Figura 47. Gráfica tipo Arrhenius de conductividades del interior del grano para las cerámicas BNBCT6:xPr.

4.4 Caracterización luminiscente

La incorporación de iones de Pr^{3+} en la solución sólida BNBCT6:xPr le confiere propiedades ópticas a las cerámicas estudiadas, las cuales exhiben una emisión intensa de color roja por la naturaleza intrínseca de los iones de Pr^{3+} que actúan como el activador principal [6]. Lo anterior se ve confirmada en el estudio de los espectros de excitación y emisión de la solución sólida BNBCT6:xPr con $x=0.5\%$, la cual ha tenido la mejor composición en cuanto a las propiedades analizadas como se puede ver en la Figura 48 y la Figura 49.

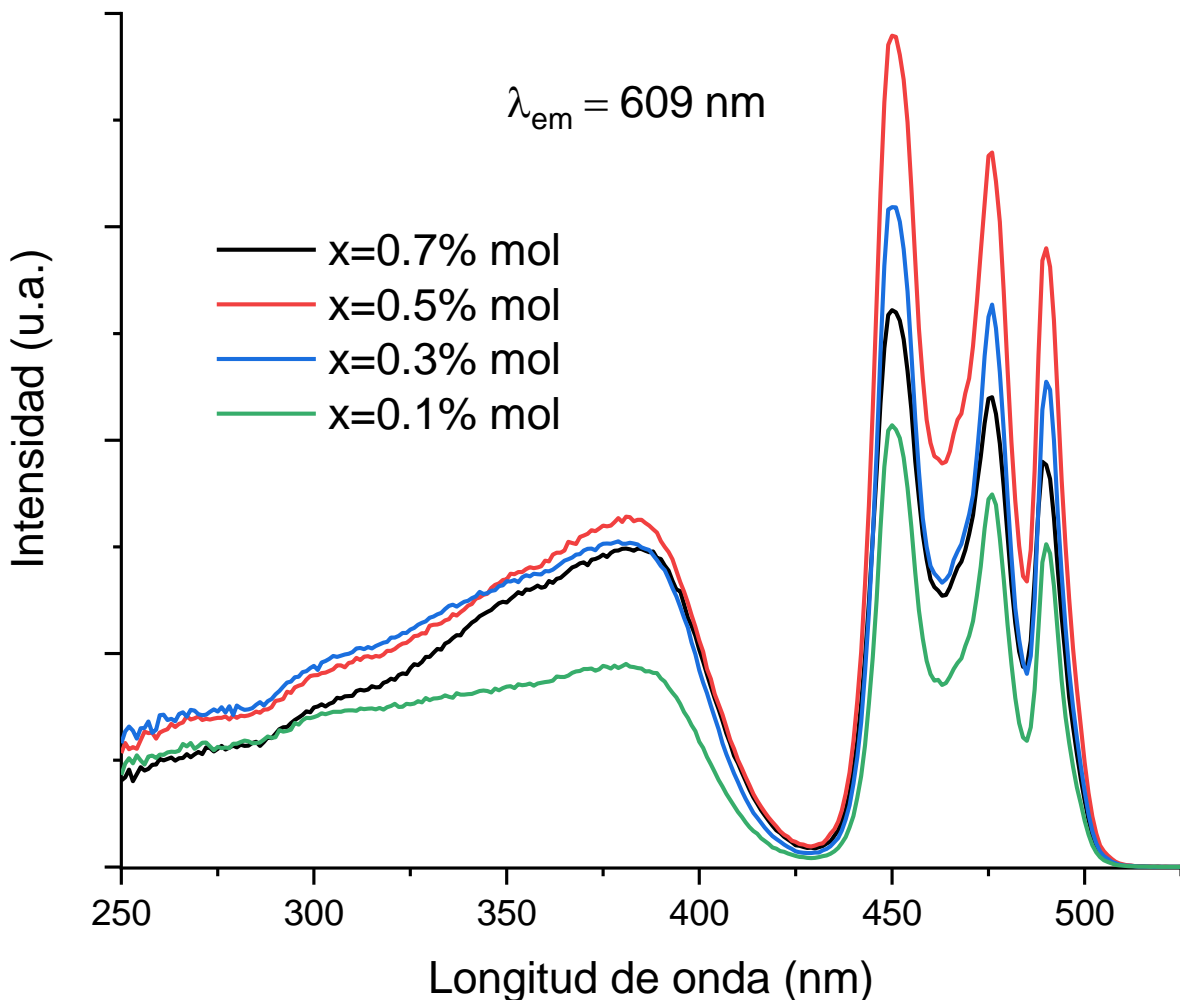


Figura 48. Espectros fotoluminiscentes de excitación a temperatura ambiente de los cerámicos BNBCT6:xPr dopados con iones de Pr^{3+} ($x=0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7% mol).

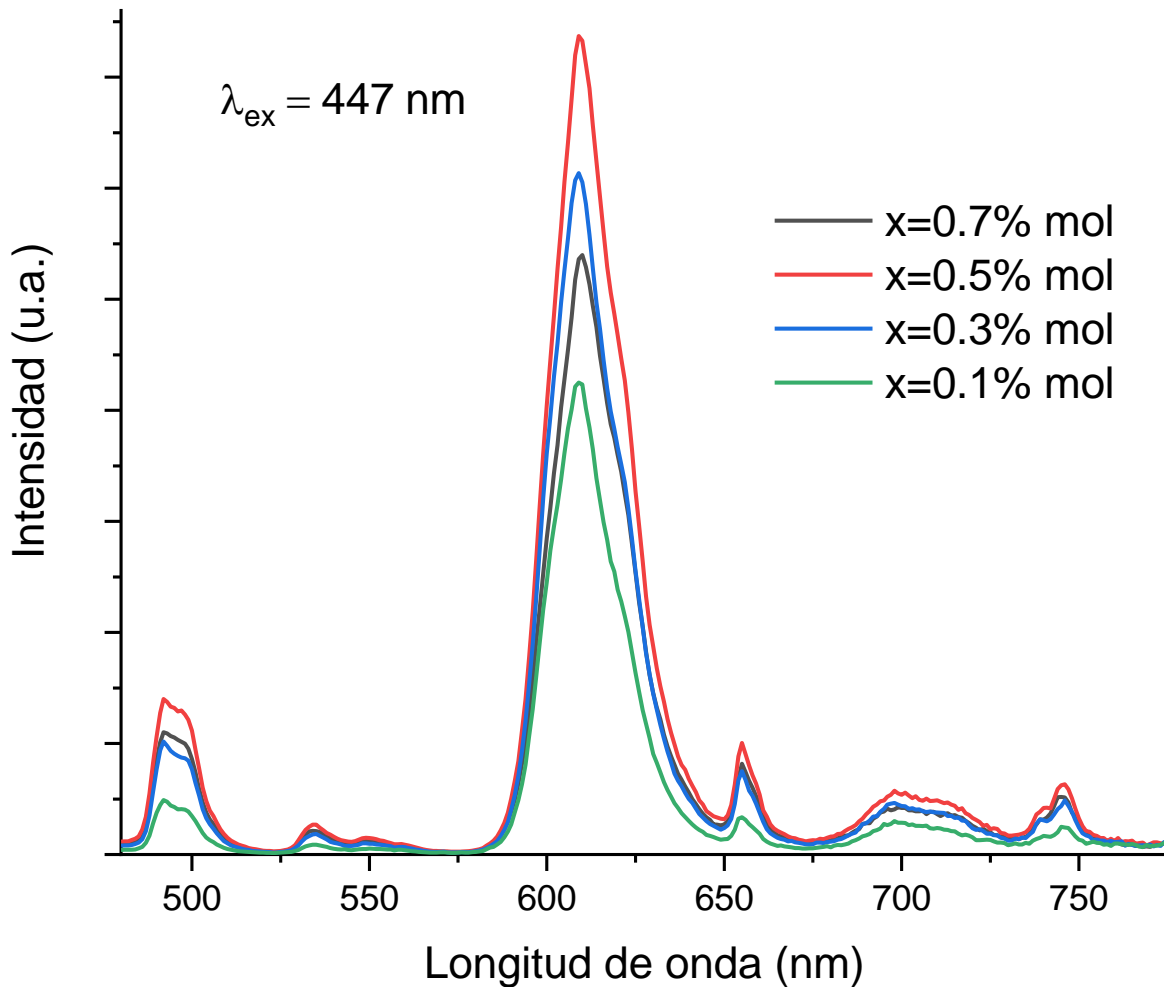


Figura 49. Espectros fotoluminiscentes de emisión a temperatura ambiente de los cerámicos BNBCT6:xPr dopados con iones de Pr^{3+} ($x=0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7% mol).

En la Figura 50 se puede observar el espectro de excitación de la muestra cerámica $x=0.5\%$ al monitorear la emisión en $\lambda_{em}=609$ nm. Se puede decir que la curva está compuesta de 2 partes: la primera parte de la curva es una banda ancha de excitación localizada en el rango de 250-430 nm y, la segunda parte contiene 3 picos bien definidos en el rango de 430-550 nm. La primera banda de excitación de la curva se puede atribuir a la transición de transferencia de carga $Pr^{3+}(4f) \rightarrow Ti^{4+}(3d)$ y la absorción de los iones de Bi^{3+} [125, 126, 127]. Con respecto a la segunda parte de la curva, se tiene los picos de excitación en las longitudes de onda 450, 476 y 490 nm que resultan de la transición típica $f - f$ del estado fundamental 3H_4 hacia los estados excitados 3P_J ($J=0, 1, 2$) del

Pr^{3+} ; es decir, son transiciones de ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ y ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ respectivamente [128, 129, 130].

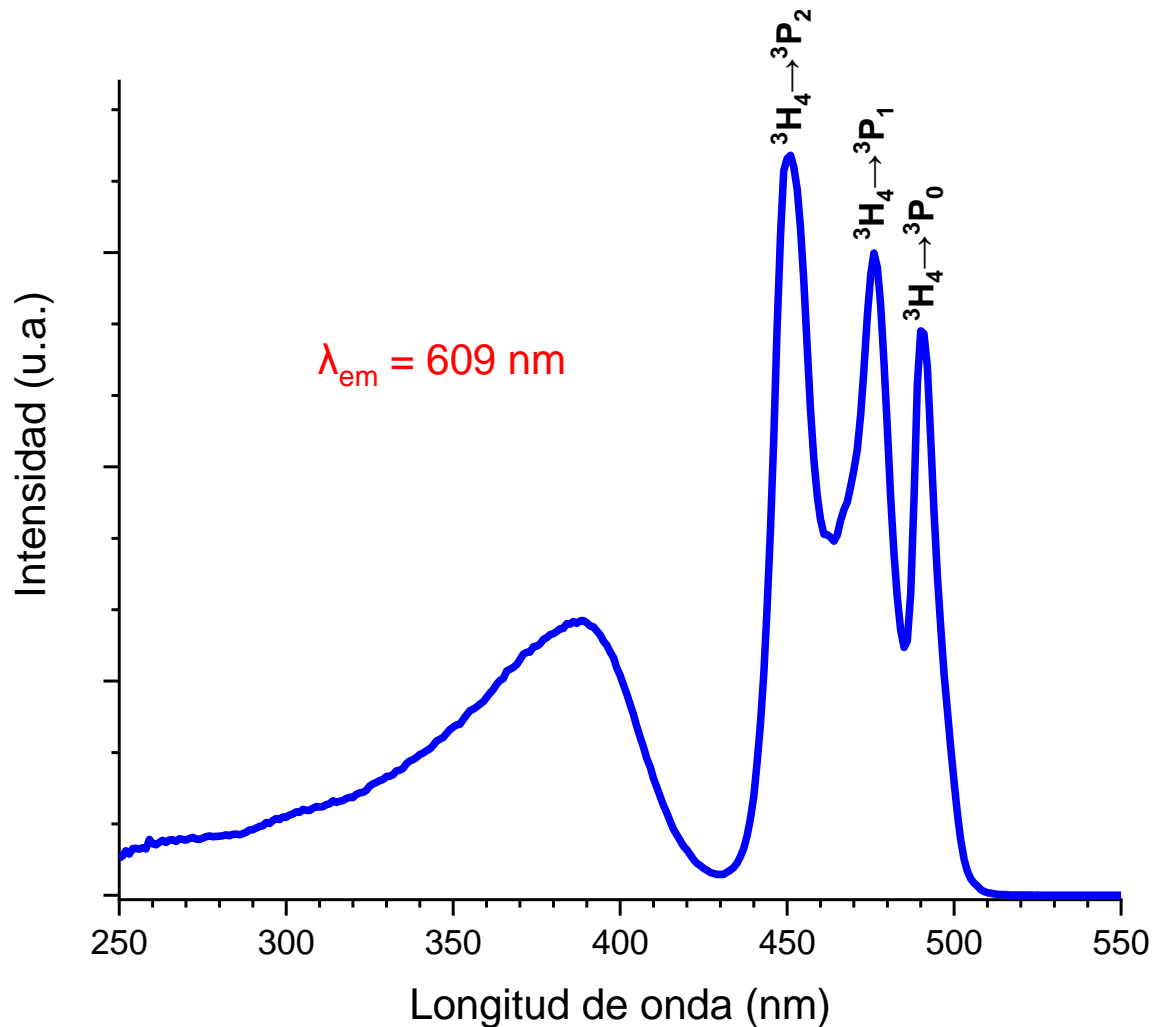


Figura 50. Espectro fotoluminiscente de excitación a temperatura ambiente del cerámico BNBCT6:xPr (x=0.5%).

El espectro fotoluminiscente de la cerámica x=0.5% se muestra en la Figura 51, la cual corresponde a una emisión intensa de color roja centrada en 609 nm y detectada por una excitación de 450 nm. Cuando los electrones son excitados hacia niveles 3P_2 por los fotones de 450 nm; estos experimentan un relajamiento no radiante hacia el estado 1D_2 para luego recombinarse en niveles inferiores de 3H_4 y 3H_5 [128]. Por tanto, la fotoluminiscencia roja brillante de longitud de onda de 609 nm es el resultado de las

transiciones $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ causado por la falta de simetría de inversión en los sitios del Pr^{3+} [131, 132]. Así mismo, se puede ver una emisión débil roja en la longitud de onda de 655 nm debido a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ [133].

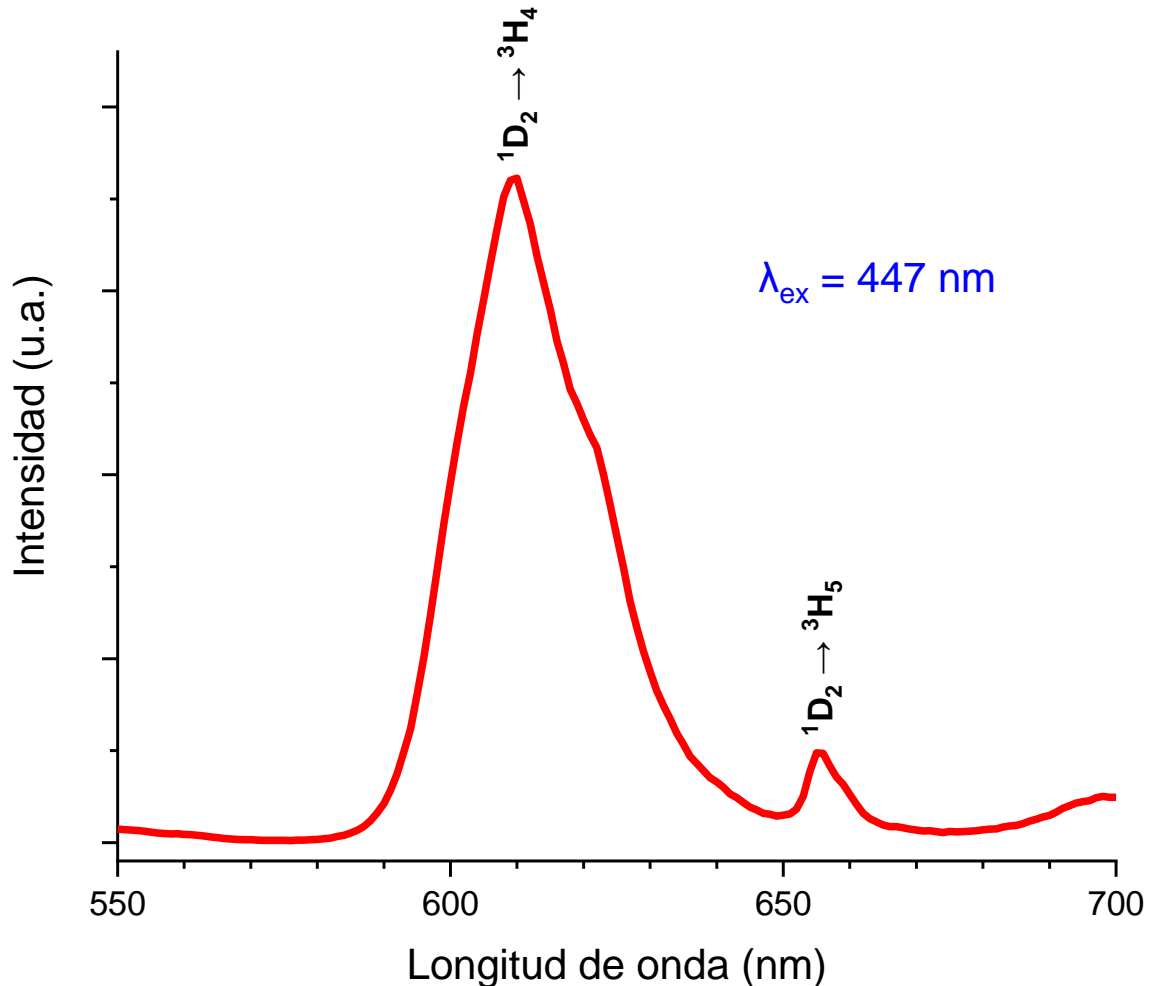


Figura 51. Espectro fotoluminiscente de emisión a temperatura ambiente del cerámico BNBCT6:xPr (x=0.5%).

Las excelentes propiedades fotoluminiscentes de la cerámica BNBCT6:xPr x=0.5% hacen que pueda ser potencialmente útil para aplicaciones en dispositivos ópticos como fósforos de emisión roja, pues su espectro de excitación queda fácilmente cubierta con la longitud de onda de emisión de los chips LED azules comerciales que van de 450–470 nm [131, 128, 134].

5 CONCLUSIONES.

Se formuló una serie de sistemas cerámicos libres de plomo basado en el cerámico $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{0.06}TiO_3$ y dopado con iones de Pr^{3+} . De esta manera, se creó un nuevo sistema de solución sólida $(Bi_{0.5-x}Pr_xNa_{0.5})_{0.94}(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{0.06}TiO_3$ (abreviado como BNCT6:xPr) con $x= 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.7% mol de Pr^{3+} . Para obtener las cerámicas BNCT6:xPr, se empleó el método de síntesis por Pechini a una temperatura $800^\circ C$. Posteriormente se empleó una temperatura de $1,100^\circ C$ para la sinterización de las muestra de fase pura y dopados con iones de Pr^{3+} .

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras cerámicas sintetizadas muestran que se obtuvo una estructura perovskita pura sin presencia de fase secundaria, indicando que los iones de praseodimio ingresaron a la estructura cristalina del BNCT6. En cuanto a los difractogramas de las muestras sinterizadas; es visible un desdoblamiento de los picos de cristalográficos 111 y -111 (en $2\theta \sim 40^\circ$) al igual que los picos 002 y 200 (en $2\theta \sim 47^\circ$), que revelan la coexistencia de las simetrías romboédricas R3c y tetragonal P4mm en su MPB. Con respecto a la división de los picos de difracción 111/-111 y 002/200, son cada vez notables conforme el contenido de Pr^{3+} se va incrementando.

La morfología de las muestras cerámicas presenta microestructuras bien sinterizadas y densificaciones mayores a 94% con granos bien crecidos entre 0.60 y $1.85 \mu m$ a partir de cristales nanométricos. Las muestras no presentan fase secundaria visible y exhiben granos de diferentes tamaños, pero sin diferencia en cuanto a su composición y concentración de sus elementos químicos. Se remarca que el tamaño de grano se va reduciendo conforme se incrementa el contenido de Pr^{3+} .

Dentro las propiedades eléctricas; todas las muestras cerámicas presentan aumento brusco en la permitividad en alrededor de $110^\circ C$ y máximos locales de la permitividad en alrededor de $250^\circ C$ y pérdidas dieléctricas por debajo de 0.1% con transiciones suaves en donde los valores más altos de permitividad se dan en un intervalo de temperatura

más amplio por ser un ferroeléctrico relaxor. Conforme se aumenta el contenido de Pr^{3+} la permitividad dieléctrica se reduce y se observó que la muestra $x=0.3\%$ mol se mejora la permitividad dieléctrica cerca de la temperatura ambiente. Además, la caracterización compleja piezoeléctrica, dieléctrica y elástica se realizó en resonancias radial y espesor de discos delgados evidenciando que con una cantidad apropiada de dopaje de Pr^{3+} se promueve la actividad electromecánica de esta cerámica. Por ejemplo, los valores máximos medidos de P_r y E_c fue de $14 \mu C/cm^2$ y $34.7 kV/cm$, respectivamente para $x=0.7\%$ mol, mientras que para $x=0.5\%$ mol se obtuvieron los mayores valores medidos de k_p , d_{33} , P_{max} y C . Se calculó una respuesta baja para las conductividades del interior del grano de las cerámicas BNBCT6:xPr, lo que hace que este tipo de cerámica sea adecuado para aplicaciones dieléctricas o ferroeléctricas.

Por último; se demuestra que la incorporación de iones de Pr^{3+} a las cerámicas le confiere propiedades ópticas mediante el análisis de los espectros de excitación y emisión de la cerámica $x=0.5\%$, la cual exhibe una fotoluminiscencia intensa de color roja de 610 nm (transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) y detectada por una excitación de 451 nm (transición $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$). En comparación con otras cerámicas libres de plomo, esta solución BNBCT6:xPr puede facilitar el desarrollo de otros materiales diseñados estructuralmente (es decir, luminiscentes u optoelectrónicos) en una amplia gama de temperaturas de funcionamiento de hasta $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

6 BIBLIOGRAFIA.

- [1] D. White, X. Zhao, M. F. Besser y X. Tan, «Structure and properties of (1-x)Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-xPb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ solid solution ceramics,» *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 5258-5264, 2008.
- [2] Y. Chen, S. Xie, Q. Wang, L. Fu, R. nie y J. Zhu, «Correlation between micro-structural evolutions and electrical/mechanical behaviors in Nb/Ce co-doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics at different sintering temperatures,» *Mater. Res. Bull.*, vol. 94, pp. 174-183, 2017.
- [3] J. L. Jones, A. Pramanick, J. C. Nino, S. Maziar-Motahari, E. Üstündag, M. R. Daymond y E. C. Oliver, «Time-resolved and orientation-dependent electric-field-induced strains in lead zirconate titanate ceramics,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, nº 17, p. 172909, 2007.
- [4] T. R. Shrout y S. J. Zhang, «Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT?,» *J. Electroceram.*, vol. 19, nº 1, pp. 113-126, 2007.
- [5] O. J. o. t. E. Communities, «EUR-lex - 31989L0677R(01) - EN - EUR-lex,» 23 09 1989 (Corrigendum 1999). [En línea]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31989L0677&from=ES>. [Último acceso: 19 11 2020].
- [6] Q. Yao, F. Wang, C. Jin, Y. Tang, T. Wang y W. Shi, «Piezoelectric/photoluminescence effects in rare-earth doped lead-free ceramics,» *Applied Physics A*, pp. 231-236, 2013.
- [7] G. O. Jones y P. A. Thomas, «Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃,» *Acta Cryst.*, vol. B58, pp. 168-178, 2002.
- [8] E. Aksel, J. S. Forrester, B. Kowalski, J. L. Jones y P. A. Thomas, «Phase transition sequence in sodium bismuth titanate observed using high-resolution x-ray diffraction,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, p. 222901, 2011.
- [9] G. O. Jones, J. Kreisel, V. Jennings, M. A. Geday, P. A. Thomas y A. M. Glazer, «Investigation of a Peculiar Relaxor Ferroelectric: Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃,» *Ferroelectrics*, vol. 270, nº 1, pp. 191-196, 2002.
- [10] L. Li, M. Li, H. Zhang, I. M. Reaney y D. C. Sinclair, «Controlling mixed conductivity in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ using A-site non-stoichiometry and Nb-donor doping,» *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, pp. 5779-5786, 2016.
- [11] B. Jaffe, W. R. Cook y H. Haffe, *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press, 1971.
- [12] T. Takenaka, K. I. Maruyama y K. Sakata, «(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics,» *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 30, nº 9B, pp. 2236-2239, 1991.
- [13] R. Machado, V. B. dos Santos, D. A. Ochoa, E. Cerdeiras, L. Mestres y J. E. García, «Elastic, dielectric and electromechanical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ piezoceramics at the morphotropic phase boundary region,» *J. Alloys Compd.*, vol. 690, pp. 568-574, 2017.

- [14] L. Pardo, A. García, K. Brebol, E. Mercadelli y C. Galassi, «Enhanced properties for ultrasonic transduction, phase transitions and thermal depoling in $0.96(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.04\text{BaTiO}_3$ submicron structured ceramic,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, p. 335404, 2011.
- [15] R. Vivar-Ocampo, L. Pardo, D. Ávila, E. Morán, A. M. González, L. Bucio, Villafuerte-Castrej y M. E. Villafuerte-Castrejón, «Piezoelectric Ceramics of the $(1-x)\text{Bi}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{TiO}_3$ Lead-Free Solid Solution: Chemical Shift of the Morphotropic Phase Boundary, a Case Study for $x=0.06$,» *Materials*, vol. 10, p. 736, 2017.
- [16] J. Canche-Tello, M. E. Montero-Cabrera, M. E. Fuentes-Montero, L. Pardo, H. E. Esparza-Ponce, H. Castillo-Michel, I. Castillo-Sandoval, J. M. Nápoles-Duarte, Juná, náp, S. D. Juárez-Escamilla y L. E. Fuentes-Cobas, «Oxygen vacancy micrometric enrichment in high-performance lead-free piezoelectric ceramic $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$: A synchrotron radiation study,» *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, nº 4, pp. 1020-1030, 2019.
- [17] C. Xu, D. Lin y K. W. Kwok, «Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics,» *Solid State Sci.*, vol. 10, pp. 934-940, 2008.
- [18] W. Jo, R. Ditmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang y J. Rödel, «Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications – status and perspective,» *J. Electroceram.*, vol. 29, pp. 71-93, 2012.
- [19] J. Yang, P. Liu, X. Bian, H. Jing, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Wu y W. Song, «Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics at morphotropic phase boundary composition,» *Mater. Sci. Eng., B*, vol. 176, pp. 260-265, 2011.
- [20] Ramovatar, I. Coondoo, S. Setapathy y N. Panwar, «Structural, microstructural, ferroelectric and photoluminescent properties of praseodymium modified $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$ ceramics,» *Ceram. Int.*, vol. 44, pp. 1690-1698, 2018.
- [21] Y. Chen, C.-C. Zhang, L. Qin, C.-B. Jiang, K.-H. Liu, C. Ma, Z.-T. Wu, R.-K. Pan, W.-Q. Cao, C. Ye y Z. Li, «Enhanced dielectric and piezoelectric properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ T ceramics with Pr-doping,» *Ceram. Int.*, vol. 44, pp. 18264-18270, 2018.
- [22] H. Sun, D. Peng, X. Wang, M. Tang, Q. Zhang y X. Yao, «Green and red emission for $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{:Pr}$ ceramics,» *J. Appl. Phys.*, vol. 111, p. 046102, 2012.
- [23] U. Chon y J. S. Shim, «Ferroelectric properties and crystal structure of praseodymium-modified bismuth titanate,» *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 4769, 2003.
- [24] R. W. Wolfe y R. E. Newnham, «Rare Earth Bismuth Titanates,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, p. 832, 1969.
- [25] Y. Zhang y J. F. Li, «Review of chemical modification on potassium sodium niobate lead-free piezoelectrics,» *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, pp. 4284-4303, 2019.

- [26] A. Deng y J. Wu, «Enhanced strain and electrostrictive properties in lead-free BNT-based ceramics via rare earth doping,» *J. Materiomics*, vol. 8, nº 2, pp. 401-407, 2022.
- [27] A. Nesterović, J. Vukmirović, I. Stijepović, M. Milanović, B. Bajac, E. Tóth, Ž. Cvejić y V. Srdić, «Structure and dielectric properties of $(1-x)\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ piezoceramics prepared using hydrothermally synthesized powders,» *R. Soc. open sci.*, vol. 8, nº 7, p. 202365, 2021.
- [28] T. Schulz, V. Veerapandiyam, M. Deluca y J. Töpfer, «Synthesis and properties of lead-free BNT-BT-xCZ ceramics as high-temperature dielectrics,» *Mater. Res. Bull.*, vol. 145, p. 111560, 2022.
- [29] F. Yang, M. Li, L. Li, P. Wu, E. Pradal-Velázquez y D. C. Sinclair, «Review: Defect chemistry and electrical properties of sodium bismuth titanate perovskite,» *J. Mater. Chem A*, vol. 6, pp. 5234-5254, 2018.
- [30] A. Gademawla, K. Riess, J. Birkenstock, M. Hinterstein, K. G. Webber y N. H. Khansur, «Effect of varying Bi content on the temperature-dependent mechanical, dielectric, and structural properties of nominal $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,» *J. Appl. Phys.*, vol. 130, p. 185106, 2021.
- [31] T. Liu, H. Zhang, J. Zhou, A. Chang y H. Jiang, «Novel thermal-sensitive properties of NBT-BZT composites ceramics for high-temperature NTC thermistors,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, nº 1, pp. 48-53, 2019.
- [32] F. Li, J. Zhai, B. Shen, X. Liu, K. Yang, Y. Zhang, P. Li, B. Liu y H. Zeng, «Influence of structural evolution on energy storage properties in $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-NaNbO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics,» *Journal of Applied Physics*, vol. 121, p. 054103, 2017.
- [33] H. Qi y R. Zuo, «Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric $(\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5)\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, pp. 3971-3978, 2019.
- [34] M. Chandrasekhar, Y. Govinda Reddy y P. Kumar, «Dielectric, Ferroelectric, and Strain Study of BNT-BT-BKT Ceramics for Actuator Applications,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, pp. 7238-7243, 2020.
- [35] R. Kumari, N. Ahlawat, A. Agarwal, S. Sanghi y M. Sindhu, «Structural transformation and investigation of dielectric properties of Ca substituted $(\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5)_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramics,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 3282-3289, 2017.
- [36] M. Acosta, J. Zang, W. Jo y J. Rödel, «High-temperature dielectrics in CaZrO_3 -modified $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, nº 16, pp. 4327-4334, 2012.
- [37] H. Yang, Z. Dai y J. Li, «Energy transfer and frequency upconversion in Pr^{3+} -doped ZBLAN glass,» *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, nº 52-54, pp. 5469-5474, 2006.
- [38] Z. Wang, W. Li, R. Chu, J. Hao, Z. Xu y G. Li, «Strong luminescence and high piezoelectric properties in Pr-doped $(\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ multifunctional ceramics,» *J. Alloy Compd.*, vol. 689, pp. 30-35, 2016.

- [39] P. Goh, K. Razak y S. Sreekantan, «Structural and morphology studies of praseodymium-doped bismuth titanate prepared using a wet chemical route,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 475, nº 1, pp. 758-761, 2009.
- [40] C. Y. Ng y K. A. Razak, «Properties of praseodymium-doped bismuth potassium titanate (Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃) synthesised using the soft combustion technique,» *J. Alloy Compd.*, vol. 509, nº 3, pp. 942-947, 2011.
- [41] G. A. Samara y E. L. Venturini, «Ferroelectric/relaxor crossover in compositionally disordered perovskites,» *Phase Transit.*, vol. 79, nº 1-2, pp. 21-40, 2006.
- [42] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, Second ed., Chichester: John Wiley and Sons, 2014.
- [43] R. Vivar-Ocampo, «Síntesis y propiedades eléctricas de soluciones sólidas basadas en BNT,» Ciudad de México, 2018.
- [44] M. E. Villafuerte-Castrejon, E. Morán, A. Reyes-Montero, R. Vivar-Ocampo, J.-A. Peña-Jiménez, S.-O. Rea-López y L. Pardo, «Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge,» *Materials*, vol. 9, nº 1, p. 21, 2016.
- [45] V. Fedorov, «Perovskites,» de *Ceramics Science and Technology*, Weinheim, WILEY-VCH, 2010, pp. 257-293.
- [46] M. E. Montero-Cabrera, L. Pardo, A. García, M. E. Fuentes-Montero, M. L. Ballinas-Casarrubias y L. E. Fuentes-Cobas, «The global and local symetries of nanostructured ferroelectric relaxor 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃,» *Ferroelectrics*, vol. 469, nº 1, pp. 50-60, 2014.
- [47] E. Patterson, D. Cann, J. Pokorny y I. Reaney, «Electromechanical Strain in Bi(ZN_{1/2}Ti_{1/2})O₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃,» *Journal of Applied Physics*, vol. 111, nº 9, p. 094105, 2012.
- [48] W. Li, H. Zeng, K. Zhao, J. Hao y J. Zhai, «Structural, dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ thin films prepared by sol-gel method,» *Ceramics International*, vol. 40, nº 6, pp. 7947-7951, 2014.
- [49] S. Wada, S. Suzuki, T. Noma, T. Suzuki, M. Osada, M. Kakihana, S. E. Park, E. Cross y T. Shrout, «Enhanced piezoelectric property of barium titanate single crystals with engineered domain configurations,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, nº 9 B, pp. 5505-5511, 1999.
- [50] L. E. Fuentes-Cobas, M. E. Montero-Cabrera, L. Pardo y L. Fuentes-Montero, «Ferroelectrics under the synchrotron light: a review,» *Materials*, vol. 9, nº 1, pp. 14-34, 2015.
- [51] G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya y N. N. Krainik, «New Ferroelectrics of complex composition IV,» *Sov. Phys. Solid State*, vol. 2, pp. 2651-2654, 1961.
- [52] J. Rödel, W. Jo, K. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow y D. Damjanovic, «Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, nº 6, pp. 1153-1177, 2009.
- [53] E. Aksel y J. L. Jones, «Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators,» *Sensors*, vol. 10, nº 3, pp. 1935--1954, 2010.

- [54] A. Reyes-Montero, «Caracterización avanzada de materiales cerámicos BCTZ: Estructura, propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas.» Ciudad de México, 2017.
- [55] «APC International Ltd.» 2021. [En línea]. Available: <https://www.americanpiezo.com/>.
- [56] J. Holterman y W. Groen, «An introduction to piezoelectric materials and components,» *Stichting Applied Piezo*, 2012.
- [57] G. H. Haertling, «Ferroelectric ceramics: History and Technology,» *Journal of the American Society*, vol. 82, nº 4, pp. 797-818, 1999.
- [58] C. Alemany, A. M. Gonzalez, L. Pardo, B. Jimenez, F. Carmona y J. Mendiola, «Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial model,» *Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 28, nº 5, pp. 945-956, 1995.
- [59] M. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd ed. ed., Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [60] Q. Xu, X. L. Chen, W. Chen, B. H. Kim, S. L. Xu y M. Chen, «Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ceramics made by a citrate method,» *J. Electroceram.*, vol. 21, nº 1, pp. 617-620, 2008.
- [61] X. Wang, Y. Yan, T. Shimada y T. Kitamura, «Research Progress in Atomistic Simulation on Ferroelectricity and Electromechanical Coupling Behavior of Nanoscale Ferroelectrics,» *Journal of Inorganic Materials*, vol. 30, nº 6, pp. 561-570, 2015.
- [62] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Primera ed., New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [63] J. A. Peña Jiménez, *Síntesis y caracterización de cerámicos multifuncionales a base de KNbO_3 y $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ co-dopado con lantánidos La^{3+} , Eu^{3+} , y metales de transición: Fe^{3+} , Mn^{3+} y Mn^{4+}* , U. N. A. d. México, Ed., México, 2017.
- [64] G. Blasse y B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [65] D. Vij, *Luminescence of Solids*, New York: Plenum Press, 1998.
- [66] A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [67] G. Lopez-Pacheco, «Propiedades luminiscentes de la solución sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ con Er^{3+} e Yb^{3+} ,» Ciudad de México, 2019.
- [68] A. Edgar, «Luminescent Materials,» de *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Cham, Springer International Publishing, 2017, pp. 1--1.
- [69] D. W. Rankin, *CRC handbook of chemistry and physics*, 89th edition, D. R. Lide, Ed., Fl.: CRC Press, Taylor & Francis, 2009.
- [70] R. Prego, «Las tierras raras, una pieza clave en el puzle de la energía,» de *Energía y Geoestrategia 2021*, I. E. d. E. E. Ministerio de Defensa, Ed., 2021, p. 377.
- [71] N. Jori, L. Ferreyra y A. Capparelli, «Tierras raras. Usos y aplicaciones,» *Industria & Química*, nº 367, pp. 29-35, 2015.
- [72] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, New York: Interscience, Wiley and Sons, 1968.

- [73] G. H. Dieke y H. M. Crosswhite, «The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths,» *Appl. Opt.*, vol. 2, nº 7, pp. 675-686, 1963.
- [74] E. G. Villabona, «Propiedades luminiscentes de nanofósforos preparados por métodos hidrotermales,» San Luis Potosí, 2013.
- [75] T. Pérez-Juache, R. López-Juárez, E. Barrera-Calva y F. González, «Luminescent properties of Pr³⁺-doped SrZrO₃ phosphor,» *Journal of Luminescence*, vol. 192, pp. 599-607, 2017.
- [76] E. Pinel, P. Boutinaud y R. Mahiou, «What makes the luminescence of Pr³⁺-different in CaTiO₃ and CaZrO₃ ?,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 380, nº 1, pp. 225-229, 2004.
- [77] M. Pechini. U.S. Patente 3330697, July 1967.
- [78] L. Zhang, Preparation of Multi-Component Ceramic Nanoparticles, Ohio State University, Department of Materials Science and Engineering, Group of Inorganic Materials Science, 2004.
- [79] A. E. Danks, S. R. Hall y Z. Schnepf, «The evolution of "sol-gel" chemistry as a technique for materials synthesis,» *Mater. Horizons*, vol. 3, pp. 91-112, 2016.
- [80] J. E. Rodríguez Páez, «El polvo cerámico,» de *Introducción a la Electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, 2003, pp. Cap. 12 1-8.
- [81] Y. Arai, Chemistry of powder production, London: Chapman & Hall, 1996.
- [82] D. Ganguli y M. Chatterjee, Ceramic powder preparation: a handbook, New York: Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [83] D. L. Segal, Chemical Preparation of Powders. In: Materials Science and Technology, Oxfordshire: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [84] A. R. West, D. C. Sinclair y N. Hirose, «Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics by Impedance Spectroscopy,» *Journal of Electroceramics*, vol. 1, nº 1, pp. 65-71, 1997.
- [85] M. A. Castellanos y P. Quintana, «Sinterización,» de *Introducción a la Electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación Universidad Politécnica de Madrid, 2003, pp. Cap. 16 1-11.
- [86] S. Gil y E. Rodríguez, Física re-creativa, Prentice Hall, 2001.
- [87] Bruker, Septiembre 2021. [En línea]. Available: <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family.html>.
- [88] I. Goldstein, «Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis,» de *Plenum*, 1992.
- [89] JEOL-Ltd., Septiembre 2021. [En línea]. Available: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7600F.html>.
- [90] IEEE Standard on Piezoelectricity, «ANSI/IEEEStd-176,» 1987.

- [91] J. de Frutos, «Determinación de propiedades dieléctricas y de conducción en electrocerámicas,» de *Introducción a la electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I Telecomunicación Universidad Politécnica de Madrid, 2003.
- [92] L. Pardo y K. Brebøl, «Properties of Ferro-piezoelectric ceramic materials in the linear range: determination from impedance measurements at resonance,» de *Multifunctional polycrystalline ferroelectric materials*, Springer Science+Business Media B.V., 2011.
- [93] R. Holland, «Representation of dielectric, elastic and piezoelectric losses by complex coefficients,» *IEEE Trans. Sonics Ultrasonics*, vol. 14, pp. 18-20, 1967.
- [94] C. Alemany, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, J. Mendiola y A. M. González, «Automatic iterative evaluation of complex material constants in piezoelectric ceramics,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 27, pp. 148-155, 1994.
- [95] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Chichester: Wiley, 1987.
- [96] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair y A. R. West, «Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy,» *Adv. Mater*, vol. 2, nº 3, pp. 132-138, 1990.
- [97] D. C. Sinclair, «Characterization of Electro-materials using AC Impedance Spectroscopy,» *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, vol. 34, nº 2, pp. 55-65, 1995.
- [98] E. Perea-Bedolla, E. Amano-Toyomoto y A. Huanosta Tera, «Espectroscopía de impedancias,» *Ciencia*, vol. 46, pp. 183-196, 1995.
- [99] T. Rosen-Jones, 2021. [En línea]. Available: <https://www.oberlin.edu/arts-and-sciences/departments/chemistry-biochemistry/instrumentation>.
- [100] Edinburgh-Instruments-Ltd., *FLSP920 Series User Guide*, 2012.
- [101] Y. Wang, J. Cao y Z. Li, «Study on milling time and calcining temperature of A-site-doped BNT-BLT anti-ferroelectric ceramics,» *Ferroelectrics*, vol. 568, nº 1, pp. 47-54, 2020.
- [102] G. R. Alves-da-Silva, C. P. Fernandez-Perdomo, R. Foster-Klein-Gunnewiek y R. H. Goldschmidt-Aliaga-Kiminami, «Crystallization kinetic and structural characterization of lead-free piezoelectric 0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ by polymeric precursor method,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 277, p. 125494, 2022.
- [103] M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi y C. Galassi, «Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO₃-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ piezoelectric ceramics,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 490, nº 1, pp. 690-694, 2010.
- [104] R. Jing, X. Chen, J. Ma, H. Lian y W. Chen, «Synthesis, microstructure, and electrical behavior of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ piezoelectric ceramics via a citric acid sol-gel method.,» *J Mater Sci*, vol. 53, nº 1, p. 274-284, 2018.
- [105] E. Mercadelli, C. Galassi, A. L. Costa, S. Albonetti y A. Sanson, «Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 46, nº 1, pp. 39-45, 2008.
- [106] C. F. Perdomo y J. R. Paez, «Conformación de termistores utilizando polvos de BaTiO₃ sintetizados por el método pechini,» *Ingeniería e Investigación*, vol. 30, nº 2, pp. 147-156, 2010.

- [107] Q. Xu, T. Li, H. Hao, S. Zhang, Z. Wang, M. Cao, Z. Yao y H. Liu, «Enhanced energy storage properties of NaNbO₃ modified Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ based ceramics,» *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, nº 2, pp. 545-553, 2015.
- [108] A. Reyes-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A. M. Gonzalez, M. P. Cruz y M. E. Villafuerte-Castrejón, «Lead-free Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ piezoelectric ceramics processed below 1300°C,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, pp. 28-33, 2014.
- [109] A. Moure, T. Hungria, A. Castro y L. Pardo, «Microstructural effects on the phase transitions and the thermal evolution of elastic and piezoelectric properties in highly dense, submicron structured NaNbO₃ ceramics,» *Journal of Material Science*, vol. 45, pp. 1211-1219, 2010.
- [110] J. Zidani, M. Zannen, M. Hadouchi, H. Alzahrani, E. Birks, H. Khemakhem, M. Majdoub, M. El-Marssi y A. Lahmar, «Structural, electrical and optical properties of lanthanide-doped Na_{0.4}K_{0.1}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 653, pp. 0921-4526, 2023.
- [111] M. Benyoussef, M. Zannen, J. Belhadi, B. Manoun, Z. Kutnjak, D. Vengust, M. Spreitzer, M. El-Marssi y A. Lahmar, «Structural, dielectric, and ferroelectric properties of Na_{0.5}(Bi_{1-x}Ndx)_{0.5}TiO₃ ceramics for energy storage and electrocaloric applications,» *Ceramics International*, vol. 47, nº 18, pp. 26539-26551, 2021.
- [112] Y. Liu, Y. Lu y S. Dai, «Hydrothermal synthesis of monosized Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ spherical particles under low alkaline solution concentration,» *J. Alloys Compd.*, vol. 484, pp. 801-805, 2009.
- [113] M. Vögler, N. Novak, F. H. Shader y J. Rödel, «Temperature-dependent volume fraction of polar nanoregions in lead-free (1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ ceramics,» *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 024104, 2017.
- [114] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, A. J. Bell y J. Rödel, «On the phase identity and its thermal evolution of lead free (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-6 mol% BaTiO₃,» *J. Appl. Phys.*, vol. 110, p. 074106, 2011.
- [115] D. Lin y K. W. Kwok, «Structure, Ferroelectric, and Piezoelectric Properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x-y-z}(Bi_{0.5}K_{0.5})_xBaySr_zTiO₃ Lead-Free Ceramics,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, nº 3, pp. 806-813, 2010.
- [116] J. Daniels, W. Jo, J. Rödel, D. Rytz y W. Donner, «Structural origins of relaxor behavior in a 0.96(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-0.04BaTiO₃ single crystal under electric field,» *Applied Physics Letter*, vol. 98, nº 25, 2011.
- [117] J. Rodel, G. Kyle, R. Dittmer, J. Wook, M. Kimura y D. Damjanovic, «Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application,» *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, pp. 1659-1681, 2015.
- [118] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. Thomas, D. Damjanovic y J. Rödel, «Evolving morphotropic phase boundary in lead-free (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ piezoceramics,» *Appl Phys.*, vol. 109:014110, 2011.
- [119] A. Reyes-Montero, F. Rubio-Marcos, L. E. Fuentes-Cobas, A. Del Campo, R. Castañeda-Guzmán, M. E. Villafuerte-Castrejón y L. Pardo, «Confocal Raman Microscopy,

- Synchrotron X-ray Diffraction, and Photoacoustic Study of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃: Understanding Structural and Microstructural Response to the Electric Field,» *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 3, nº 7, pp. 2966-2976, 2021.
- [120] A. Reyes-Montero, L. Pardo, A. García, A. M. González y M. E. Villafuerte-Castrejón, «Ba_{1-x}CaxTi_{0.90}Zr_{0.10}O₃ shear properties and their frequency dependence determined from ceramic plates by an effective method for resonance decoupling,» *J. Alloys Compd.*, vol. 806, pp. 428-438, 2019.
- [121] R. Zuo, H. Wang, B. Ma y L. Li, «Effects of Nb⁵⁺ doping on sintering and electrical properties of lead-free (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 20, nº 11, p. 1140, 2009.
- [122] F. Yang, J. S. Dean, Q. Hu, P. Wu, E. Pradal-Velázquez y D. C. Sinclair, «From insulator to oxide-ion conductor by a synergistic effect from defect chemistry and microstructure: acceptor-doped Bi-excess sodium bismuth titanate Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_{3.015},» *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, p. 25120, 2020.
- [123] Y. An, C. He, C. Deng, Z. Chen, H. Chen, T. Wu, Y. Lu, X. Gu, J. Wang, Y. Liu y Z. Li, «Poling effect on optical and dielectric properties of Pr³⁺-doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ferroelectric single crystal,» *Ceram. Int.*, vol. 46, nº 4, pp. 4664-4669, 2020.
- [124] T. Yamatoh, H. Fujimori y M. Arimura, «Polymerizable complex synthesis of lead-free ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ suppressing evaporation of sodium and bismuth,» *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 123, pp. 978-982, 2015.
- [125] J. L. Sommerdijk, A. Bril y A. W. de Jager, «Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium,» *Journal of Luminescence*, vol. 8, nº 4, pp. 341-343, 1974.
- [126] H. Zhou, G. Wu, F. Gao, N. Qin y D. Bao, «Improved photoluminescence and ferroelectric properties of (Bi_{0.4}Eu_{0.4})Ti₃O₁₂ thin films via Li⁺ doping,» *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 57, nº 10, pp. 2134-2137, 2010.
- [127] L. S. Chi, R. S. Liu y B. J. Lee, «Synthesis of Y₂O₃:Eu, Bi Red Phosphors by Homogeneous Coprecipitation and Their Photoluminescence Behaviors,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, nº 8, p. J93, 2005.
- [128] H. Sun, D. Peng, X. Wang, M. Tang, Q. Zhang y X. Yao, «Strong red emission in Pr doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ferroelectric ceramics,» *Journal of Applied Physics*, vol. 110, nº 1, p. 016102, 2011.
- [129] Y. Inaguma, M. Okamoto, T. Tsuchiya y T. Katsumata, «Occupation site of Pr and luminescent properties in Pr-doped perovskite-type lithium ion-conducting oxides, A_{0.6}Li_{0.3}Ti_{0.5}Ta_{0.5}O₃: Pr (A = Ca and Sr),» *Solid State Ionics*, vol. 179, nº 21, pp. 788-792, 2008.
- [130] Y. Inaguma, T. Muronoi, K. Sano, T. Tsuchiya, Y. Mori, T. Katsumata y D. Mori, «An Approach to Control of Band Gap Energy and Photoluminescence upon Band Gap Excitation in Pr³⁺-Doped Perovskites La_{1/3}MO₃ (M = Nb, Ta):Pr³⁺,» *Inorganic Chemistry*, vol. 50, nº 12, pp. 5389-5395, 2011.

- [131] Y. Zhu y D. Sun, «Ferroelectric/photoluminescence effect in Pr-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–BaTiO₃ thin film fabricated by the pulsed laser deposition method.,» *Applied Physics A*, vol. 125, 2019.
- [132] D. Haranath, A. F. Khan y H. Chander, «Bright red luminescence and energy transfer of Pr³⁺-doped (Ca,Zn){TiO₃} phosphor for long decay applications,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, nº 23, pp. 4956--4960, 2006.
- [133] J. Cao, Y. Wang, X. Ma, J. Li, Z. Zhu, Z. You, F. Yang, C. Sun, T. Cao, Y. Ji y C. Tu, «Spectroscopic properties of Pr³⁺:SrMoO₄ crystal,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, nº 2, pp. 185-189, 2011.
- [134] R. Li, Y. Liu, C. Yuan, G. Leniec, L. Miao, P. Sun, Z. Liu, Z. Luo, R. Dong y J. Jiang, «Thermally Stable CaLu₂Mg₂Si₃O₁₂:Cr³⁺ Phosphors for NIR LEDs,» *Advanced Optical Materials*, vol. 9, nº 16, p. 2100388, 2021.