

Síntesis y análisis estructural de la perovskita inorgánica libre de plomo $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopada con praseodimio al 0.4% mol por el método de citratos.

Betzabé Mancera-Collins ¹, Cristina Castañón-Bautista ¹, Eric Villanueva-Vega¹, Francisco Armendáriz-López¹, David Reyes-González ², Rodrigo Vivar-Ocampo ^{1,*}

¹ ingeniería en Energías Renovables, Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Baja California, México

² Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Misantla, Misantla, Veracruz, México

* rodrigo.vivar.ocampo@uabc.edu.mx; Tel.: 52 5513980567

Energías Renovables (Materiales tipo perovskita).

Resumen: Se sintetizó el material $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopado con praseodimio al 0.4% mol por el método de citratos, para posteriormente caracterizar su estructura encontrando la presencia de fase secundaria e identificándola en el análisis estructural, asimismo se encontró que predomina la fase romboédrica promovida por el bismuto en contraposición a la fase cubica correspondiente a la formada por el sodio. Estos resultados muestran la importancia de la ciencia de materiales para el diseño de nuevos materiales funcionales con aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Palabras clave: Perovskita, Estructura cristalina, praseodimio.

Synthesis and structural analysis of the lead-free inorganic perovskite $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ doped with praseodymium at 0.4% mol by the citrate method.

Abstract: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ praseodymium doped at 0.4% mol was synthesized by the citrates method, structure characterization show the secondary phase, identifying it in the structural analysis, it was also found that the rhombohedral phase promoted by bismuth as opposed to the cubic phase corresponding to that formed by sodium. These results show the importance of materials science for the design of new functional materials with application in photovoltaic devices.

Keywords: Perovskites, Lead-free ceramics, piezoelectric energy.

Introducción

Entre las nuevas tecnologías que se utilizan para aumentar la eficiencia en la conversión energética en los dispositivos fotovoltaicos, destaca el uso de la ciencia de materiales para el desarrollo de nuevos materiales, en especial la estructura perovskita es de las más utilizadas en el diseño de materiales debido a su versatilidad (West, 2014); el caso más relevante en este momento es el de las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, las cuales han aumentado considerablemente su eficiencia y cada vez más se acercan a ser un material viable en la construcción de paneles (Nam-Gyu, 2015), ya que presentan una ventaja adicional respecto a aquellos construidos de silicio, de tener mayor flexibilidad, con lo que han ampliado el abanico de aplicaciones respecto a estos, como se puede ver en los paneles portátiles que pueden armarse y desarmarse en menos de una hora (Yang, Yang, Priya, & Liu, 2019), o aquellos donde la geometría aprovechan la luz reflejada en la superficie expuesta en un ángulo y es aprovechada por otra superficie colocada en un ángulo conveniente (Krebs, Spanggard, Kjær, Biancardo, & Alstrup, 2007), en fin, que esta ventaja de diseño puede aprovecharse con la imaginación de los ingenieros. Nuestra contribución se dirige hacia este último aspecto, al aportar un material para componentes en estas nuevas configuraciones que se están probando para aumentar la eficiencia en la conversión (Andersson, Person, & Inganäs, 2008).

La ciencia de materiales se basa en la relación que hay entre las características estructurales y las propiedades de los materiales para su diseño, partiendo de la estructura cristalina y el grupo espacial se pueden definir las operaciones de simetría, que a su vez predicen las propiedades del material. El BNT presenta la estructura perovskita con fórmula ABX_3 y comúnmente es utilizado por sus propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas, determinadas por su estructura romboédrica y las operaciones de simetría que benefician estas propiedades, específicamente hablamos del grupo espacial $R3c$ (Jones & Thomas, 2002), que tiene las operaciones de simetría características de ser no centrosimétrico, lo que le da la propiedad de piezoelectricidad y de un eje de polarización que le permite cambiar su polaridad, lo que supone ferroelectricidad.

La propiedad que proponemos como beneficio es la birrefringencia, que consiste en refractar un haz de luz visible incidente en dos o más direcciones, y que puede utilizarse en las nuevas geometrías de paneles fotovoltaicos.

Adicionalmente, los átomos que componen la estructura también influyen fuertemente en las propiedades, como ocurre con los lantánidos trivalentes, que son capaces de convertir un fotón en el ultravioleta visible cercano a los 500nm, que no se aprovecha en los paneles actuales, a dos o mas fotones en el infrarrojo de menor energía y que pueden aprovecharse, con lo que aumenta el intervalo útil del espectro solar.

La identificación de la estructura, se lleva a cabo comparando el difractograma obtenido en una base de datos cristalográfica. De conformarse por una sola estructura estamos hablando de una fase pura, si encontramos dos o mas estaremos hablando de fases secundarias. Para determinar los parámetros estructurales específicos de la muestra, se utiliza el refinamiento Rietveld, con ella podemos conocer cómo es que el dopaje afecta la estructura cristalina y establecer una relación directa entre estructura y propiedades.

En este estudio nos enfocamos en utilizar las herramientas de caracterización estructural de polvos cerámicos para determinar el grupo espacial y la simetría del material BNT dopado con praseodimio, que cuenta con posibilidades de utilizarse en dispositivos fotovoltaicos.

Materiales y Métodos

Para la síntesis se utilizó el método de citratos, en él se disuelve el isopropóxido de titanio, $C_{12}H_{28}O_4Ti$, (Sigma-Aldrich 97%) en alcohol etílico absoluto (J. T. Baker 99.9%) y se agrega el ácido cítrico (J. T. Baker 99.5%) en proporción 4:1 con el isopropóxido de titanio. Al mismo tiempo se disuelven el $Na(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (J. T. Baker 99.8%) en agua destilada. En otro recipiente el $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (J. T. Baker) y $Pr(NO_3)_3$ (Sigma-Aldrich 99%) disueltos en etilenglicol ($C_2H_6O_2$) (Sigma-Aldrich 99.8%). Estas dos soluciones se agregan a la primera en proporción 4:1 con el ácido cítrico. La disolución se calienta con agitación a $80^\circ C$, evaporando el alcohol hasta que el volumen de esta se reduzca y se observe una resina viscosa. Se aumenta la temperatura hasta $120^\circ C$, hasta que la resina se torne en un color ámbar oscuro. Posteriormente se descompone el polímero de una cadena larga a otra corta, aplicando un tratamiento térmico de $300^\circ C$ por una hora en aire, rompiendo el polímero de cadena larga en un polímero de cadena corta, el cual se muele en un mortero. Finalmente, este polímero se calcina en un horno de convección a $800^\circ C$ por una hora para obtener el polvo policristalino (Figura 1).

Factor de tolerancia de Goldschmidt

La perovskita ideal se visualiza con simetría cúbica, sin embargo, conforme se aleja su simetría real de la ideal aparecen las operaciones de simetría que explican las propiedades predichas, para determinar esto, un parámetro que predice si la estructura perovskita se forma y también con que simetría, es el factor de tolerancia de Goldschmidt (West, 2014)(Ecuación 1).

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

Donde:

t = Factor de tolerancia

r_A = Radio iónico efectivo de Shannon y Prewett del catión A.

r_B = Radio iónico efectivo de Shannon y Prewett del catión B.

r_O = Radio iónico efectivo del anión (oxígeno).

Dependiendo del valor obtenido podemos saber la estructura relacionada con la perovskita como se muestra en la tabla 1 donde las estructuras cristalinas se relacionan con los valores obtenidos para el factor de tolerancia (t)

PREPARACION DE DOPADO Pr x=0.004

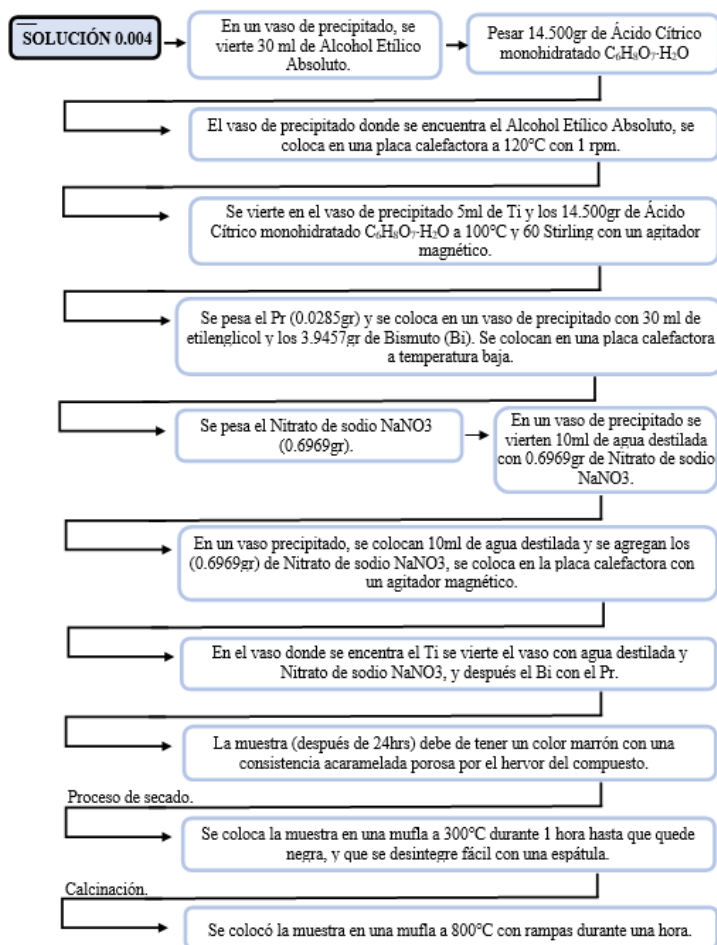
Figura 9 Síntesis por el método de citratos del compuesto $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopado con 0.004 mol de praseodimio

Tabla 20. Estructuras cristalinas correspondientes a los Intervalos de valores del factor de Goldschmidt

Factor de tolerancia de Goldshmidt (t)	Estructura
> 1	Hexagonal o tetragonal
0.9-1	Cúbico
0.71-0.9	Ortorrómico / romboédrico
< 0.7	Diferentes estructuras

Si el valor obtenido se encuentra dentro del intervalo de la tabla podemos suponer que la perovskita es estable y que la estructura cristalina es la que se forma en función de la relación de las distancias interatómicas como se expresa en el factor de tolerancia (t) de la ecuación 1, teniendo que considerar que la formación de la fase perovskita está en competición con otras fases, especialmente las fases pirocloro (Ocampo, 2017).

Posterior a la obtención del difractograma y la determinación de la fase perovskita, se utilizó el método de Rietveld, para determinar los parámetros estructurales de la muestra. Esta técnica consiste en la construcción de un modelo teórico que se ajusta al difractograma experimental mediante el método de mínimos cuadrados e incluye la estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc., también contempla factores microestructurales como la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones, así como

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.

Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestra la estructura perovskita donde el bismuto y el sodio comparten la posición A y son los cationes de mayor tamaño, mientras que el titanio de azul en la posición B es el vecino cercano de los oxígenos de rojo y forman los octaedros que presentan diferentes inclinaciones que benefician la simetría romboédrica.

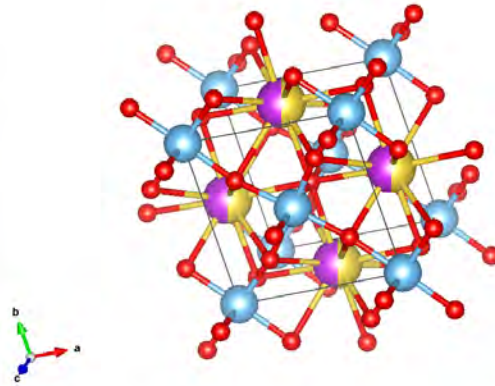


Figura 10. Red perovskita de Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃ (VESTA, 2021)

Posteriormente se calcularon los valores del factor de tolerancia de Goldschmidt para las perovskitas formadas por titanato bismuto y de sodio respectivamente:

$$\text{BiTiO} \quad \frac{\sqrt{2}(2.51)}{2(2.01)} = 0.8830$$

$$\text{NaTiO} \quad \frac{\sqrt{2}(2.72)}{2(2.01)} = 0.9569$$

Con base en que el bismuto y el sodio se presentan en la misma proporción molar, podemos considerar que se forma la misma cantidad de celdas unitarias con uno u otro, la primera correspondiente a una estructura romboédrica y la segunda a una estructura cúbica, la literatura establece que la estructura que predomina experimentalmente es la romboédrica (Jones & Thomas, 2002), esto se debe a que los octaedros de la perovskita formada con bismuto, presentan diferentes grados de inclinación dependiendo de factores ajenos al geométrico, como puede ser la microtensión, microdeformación e inclusive la heterogeneidad en la distribución espacial de las fases (Simons, Daniels, Wook, Dittmer, & Studer, 2011). La figura 3 muestra la perspectiva poliédrica de la perovskita donde se observan los octaedros en azul.

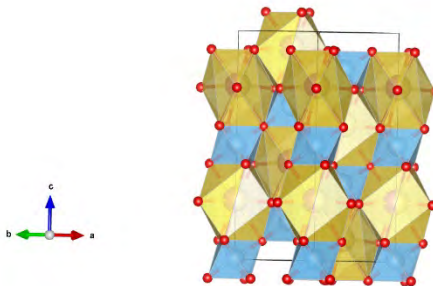


Figura 11 Perspectiva poliédrica de la perovskita tipo BNT dopada con 0.004%mol de praseodimio (VESTA, 2021).

La figura 4 muestra el Difractograma experimental en una línea negra obtenido para la muestra de Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ dopada con el 0.004 %mol de praseodimio, la línea superpuesta de color rojo es el modelo estructural romboédrico del grupo espacial R3cH, se observa que se formó la fase perovskita al coincidir los índices de Miller con las reflexiones experimentales, así como la formación de una fase secundaria en $2\theta = 30^\circ$, la cual se encontró que corresponde a Na₅Bi₄₅Ti₄O₁₅.

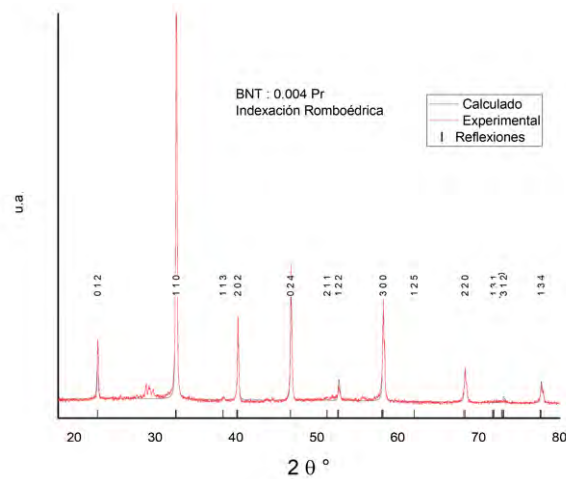


Figura 12 Difractograma experimental y modelado de la estructura tipo BNT dopada con 0.004 mol praseodimio.

La figura 5 muestra la estructura cristalina de $\text{Na}_5\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ identificada como la fase secundaria, esta fase secundaria se produce debido a que la calcinación se lleva a cabo a 800°C , mientras que la temperatura de evaporación del sodio es de 883°C , aunque parezca una diferencia considerable, en el proceso se pueden producir puntos de calor máximo que alcance o superen esta temperatura con lo que se presentaría la pérdida de estequiometría.

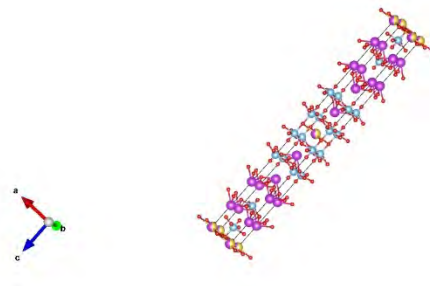


Figura 13 Estructura cristalina de la fase secundaria $\text{Na}_5\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ grupo espacial $I4/m\text{mm}$ (VESTA, 2021)

La figura 6 muestra en detalle las reflexiones romboédricas (206) y (220) del modelo, el modelo se ajusta en la medida que cubre el área delimitada por la gráfica experimental, el modelo coincide en 87% con el área experimental y se puede observar que al tomar como referencia este grupo espacial tanto el número de reflexiones como su posición (2θ) son los parámetros estructurales correctos.

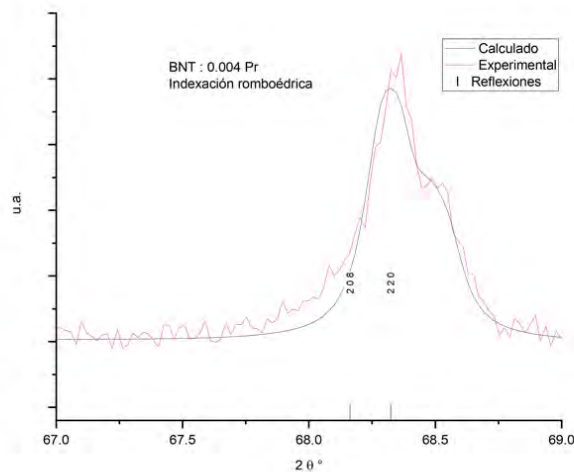


Figura 14 Detalle de las reflexiones (2 0 6) y (2 2 0)

Conclusiones

El estudio muestra la importancia del análisis estructural de los materiales para predecir sus propiedades y proponer diseños de materiales en función de su aplicación en los dispositivos. El factor de tolerancia de Goldschmidt es útil para conocer la estabilidad de la perovskita, por otra parte, su análisis permitió conocer que la fracción del material correspondiente a la perovskita formada por BiTiO_3 es la que incide en las propiedades al relacionarse estas con la fase romboédrica, aunque hay que tomar en cuenta que la fracción conformada con sodio permite la estabilidad de la red y el movimiento de los octaedros. El modelo estructural romboédrico R3cH obtenido por el refinamiento Rietveld, se ajusta al experimental alrededor del 87% que permite establecer con el mismo porcentaje de confianza la influencia del dopante en el cambio estructural del material.

Agradecimientos institucionales

Se agradece al Dr. Federico González del Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa por el soporte técnico en la caracterización del material, al Dr. Armando Reyes Montero del Laboratorio de Cerámicas Avanzadas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo en la síntesis del material y al Cuerpo Académico de Ingeniería y Tecnología en Energías Renovables de la Universidad Autónoma de Baja California.

Bibliografía

- Andersson, V., Person, N.-K., & Inganäs, O. (2008). Comparative study of organic thin film tandem solar cells in alternative geometries. *Journal of Applied Physics*, 10.1063/1.3050346.
- Jones, G. O., & Thomas, P. A. (2002). Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$. *Acta Crystallographica Section B*, 58, 168-178.
- Krebs, F., Spanggaard, H., Kjær, T., Biancardo, M., & Alstrup, J. (2007). Large area plastic solar cell modules. *Materials Science and Engineering: B*, 106-111.
- Lopez-Juarez, R., Castañeda-Guzman, R., & Rubio-Marcos, F. (2013). Insights into the dielectric and luminescent properties of $\text{Na}_0.5\text{Pr}_0.003\text{Bi}_0.497-x\text{La}_x\text{TiO}_3$ synthesized by the Pechini method. *Dalton transactions*, 6879.
- Nam-Gyu, P. (2015). Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 65-72.
- Ocampo, R. V. (2017, septiembre 18). SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE SOLUCIONES SÓLIDAS BASADAS EN BNT. Mexico Distrito Federal.
- Park, N.-G. (2015). Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 65-72.
- Pechini, M. P. (1967). *United States Patent No. 3330697*.
- Sanders, S., Stummler, D., & Pfeiffer, P. (2019). Chemical Vapor Deposition of Organic-Inorganic Bismuth-Based Perovskite Films for Solar Cell Application. *Nature Scientific Reports*, 9974.
- Simons, H., Daniels, J., Wook, J., Dittmer, R., & Studer, A. (2011). Electric-field-induced strain mechanisms in lead-free $94\%(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $6\%\text{BaTiO}_3$. *Applied Physics Letters*, 082901.
- West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry*. New Delhi: John Wiley & Sons Ltd.
- Yang, D., Yang, R., Priya, S., & Liu, S. (2019). Recent Advances in Flexible Perovskite Solar Cells: Fabrication and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 4466-4483.