



CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Premio Anual de la Academia de Ciencias de Cuba, 2020

Nuevas piezocerámicas libres de plomo basadas en KNN

Jorge J. Portelles Rodríguez ^{1,2*} <https://orcid.org/0000-0002-4416-5005>

Juan Fuentes Betancourt ¹ <https://orcid.org/0000-0002-7728-6858>

María Dolores Durruthy ² <https://orcid.org/0000-0003-1962-9231>

René López Noda ² <https://orcid.org/0000-0002-1301-2460>

Doris Rivero Ramirez ³ <https://orcid.org/0000-0002-4417-9917>

Norma Palmero ¹ <https://orcid.org/0000-0002-7706-0592>

Moisés Hernández García ² <https://orcid.org/0000-0002-2279-1267>

Yondriel de Armas Figueroa ² <https://orcid.org/0000-0002-2279-1267>

Julia Rebellón ² <https://orcid.org/0000-0003-4448-7335>

¹ Facultad de Física, Universidad de La Habana. La Habana, Cuba

² Instituto de Cibernética, Matemática y Física Aplicada. La Habana, Cuba

³ Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Aplicadas, Universidad de La Habana. La Habana, Cuba

* Autor para la correspondencia: portell@fisica.uh.cu

RESUMEN

Palabras clave

PFM; Ferroeléctricos; Permitividad; KNN

Introducción. el presente trabajo, muestra la descripción de los métodos de obtención empleados para lograr piezocerámicas libres de plomo KNN dopadas: $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}La_{0.05}(Nb_{0.9}Ti_{0.05})O_{2.9}$ y $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})_{0.97}La_{0.01}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$ y la caracterización física de estos. El objetivo fue adquirir un método de obtención reproducible que propiciará buenas propiedades físico-químicas en los sistemas empleados y emplear nuevos dopantes como el Ti, de un menor precio en el mercado, y el La, no trabajados hasta el momento en la literatura consultada, para modificar y controlar sus propiedades físico-químicas. **Métodos.** Se emplea un método combinado de reacción del crecimiento del grano, (RTGG), para la obtención del precursor $NaNbO_3$ y partiendo de éste lo hacemos reaccionar mediante estado sólido con los demás reactivos simplificando métodos existentes, y la caracterización: dieléctrica, transiciones de fases, caracterización estructural por Difracción de rayos X, y microscopia de piezofuerza (PFM). **Resultados.** Se obtienen piezocerámicas dopadas con Ti-La, fotoluminiscen con buena potencia de emisión de luz azul y piezoelectricas KNN dopadas Li-La-Ta. En ambas composiciones presentadas; el dopar con La, se regula el crecimiento del grano y modifica las propiedades dieléctricas y hace disminuir las temperaturas de transición. En el compuesto KNN dopado con Li-La-Ta se obtiene coexistencia de fases a temperatura ambiente y buenas propiedades dieléctricas y cierta anisotropía en la orientación de los dominios. Los resultados experimentales realizados por (PFM), demuestran excelentes constantes piezoelectricas $d_{ef} = 166 \text{ pC/N}^{-1}$ comparados con las mejores cerámicas PZT. Conclusiones: los resultados presentados potencian la utilización de éstos como emisores de luz ferroeléctricos, así como transductores libres de plomo. Ambas composiciones, aún no se han homologado internacionalmente.



New lead-free piezoceramics based on KNN

ABSTRACT

Keywords

PFM; Ferroelectrics; Permittivity; KNN

Introduction. This paper shows the description of the methods used to obtain doped lead-free KNN piezoceramics: $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}La_{0.05}(Nb_{0.9}Ti_{0.05})O_{2.9}$ and $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})_{0.97}La_{0.01}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$ piezoceramics, and their physical characterization. The objective was to achieve a reproducible obtaining method that will promote good physicochemical properties in the systems used and to use new dopants such as Ti, with a lower price in the market, and La, not studied yet in the literature consulted, to modify and control their physicochemical properties. **Methods.** A combined method of grain growth reaction is used, to obtain the precursor $NaNbO_3$ and from this we make it react in solid state with the other reactants, thus simplifying existent methods, and the characterization: dielectric, phase transition, structural characterizations by X-ray diffraction and piezoforce microscopy (PFM). **Results.** The photo-luminescence piezoceramics doped with La and Ti show a good power emission of blue light. In both compositions presented, the doping with the La cation regulates the grain growth, modifies dielectric properties, and lowers transition temperatures. In the KNN compound doped with Li-La-Ta, the phase coexistence at room temperature and good dielectric properties and a certain anisotropy in the orientation of the domains are obtained. The experimental results carried out by PFM demonstrate excellent piezoelectric constants $d_{33} = 166$ pC/N compared to the best PZT ceramics. Conclusions: the results presented favor their potential use as ferroelectric light emitters, as well as lead-free transducers. Neither composition has been internationally accredited yet.

INTRODUCCIÓN

A partir del 2004, científicos de la Toyota obtuvieron un sustituto piezoeléctrico con las mismas propiedades electromecánicas del PZT, basado en el sistema Potasio-Sodio Niobio (KNN del inglés), rápidamente creció el número de trabajos publicados en revistas de alto impacto buscando homologar un resultado de tal importancia. ⁽¹⁾ Las cerámicas KNN además de presentar análogas propiedades electromecánicas de las mejores cerámicas comerciales PZT, son más compatibles con el medio ambiente y con el hombre, ya que se eliminan las emisiones de grandes cantidades de plomo al medio ambiente y evita contaminaciones a operarios en su producción. Estas cerámicas KNN son empleadas tanto como transductores y generadores de energía y capacitores de alta densidad de energía entre muchas aplicaciones a citar. ⁽²⁾ Su obtención con alta densidad se hace difícil ya que presentan alta volatilidad de sus cationes potasio (K) Sodio (Na), y Litio (Li), en la sinterización de estas por lo que se hace difícil lograr una buena estequiometría en los compuestos, así como alta densidad de las mismas. Desde el 2005 comenzamos a investigar variantes de la utilización de sistemas basados en KNN, primeramente, ⁽³⁾ utilizando métodos de obtención estado sólido, y el empleo de nuevos dopantes, buscando lograr una estabilidad en sus propiedades, mejorar la densificación de las muestras, controlar el crecimiento del grano y modificar las temperaturas de transición de fase. ^(4,5,6)

De esta manera en el 2015 mediante reacción de estado sólido con reiteradas molidas y gran tiempo de estas, logramos cerámicas nanoestructuradas basadas en KNN dopadas con Titanio y Lantano con excelentes propiedades electromecánicas y electroópticas, ^(7,8) 2 años más tarde en 2017, utilizando 1 método combinado de reacción del crecimiento del grano, conocido por RTGG obtenemos el precursor $NaNbO_3$ y partiendo de éste lo hacemos reaccionar mediante estado sólido con los demás reactivos, obteniendo el sistema KNN dopado con Li, Ta, y La, este último como dopante singular no antes empleado en la literatura hasta la fecha. ^(9,10) Por ello el objetivo central de este trabajo se divide en 2 partes: Nos propusimos obtener un método reproducible que propiciará buenos propiedades físico-químicas en los sistemas empleados y como segundo objetivo emplear nuevos dopantes como el Ti, de un menor precio en el mercado de este dopante y La, no trabajados hasta el momento en la literatura consultada, para modificar y controlar sus propiedades físico-químicas. ^(11,12,13)

MÉTODOS

Método Experimental

Caracterización Sistema KNN dopado con Lantano y Titanio

En el sistema KNN dopado con Titanio y La, $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}La_{0.05}(Nb_{0.9}Ti_{0.05})O_{2.9}$, se parte de la reacción de estado

sólido, partiendo de carbonatos de sodio, potasio, Lantano y óxido de Titanio, y sinterizándolos a temperaturas de 1100 °C y 1190 °C, con la singularidad de la realización de reiteradas molidas por un tiempo de 12 h.

Para caracterizar estas muestras se empleó el difractor Philips con radiación CoK_α ($\lambda=1.7090 \text{ \AA}$) en el rango de 20° a 84°, para el estudio de la topografía se empleó un microscopio de Piezofuerza (PFM) Bruker Dimension 3100 Nanoscope IV AFM Sr844, mientras que para la caracterización dieléctrica, y el estudio de las transiciones de fases a diferentes frecuencias, se utilizó un metro LCR de precisión HP4284. La histéresis, retención, fatiga y envejecimiento fue realizada mediante técnicas propias automatizadas equivalente a la técnica Radiant americana (valorada en 120 000 USD) desarrolladas en nuestro grupo de investigación presentadas en diversos congresos y publicaciones. ⁽¹²⁻¹⁴⁾ Para los estudios del espectro de fotoluminiscencia se empleó un espectrofluorómetro Jobin Yvon Horiba Fluoromax'3 aplicando energías de excitación de 325 nm, 373 nm, 457 nm, y 500 nm, en muestras de 2 mm de espesor. Para la determinación de la energía del Gap se utilizó el espectrómetro UV QE65000 Ocean Optics a partir de las medidas en reflectancia difusa ^(7,8)

Sistema KNN dopado con Lantano, Litio y Tantalio

Con respecto al sistema KNN dopado con Lantano, Litio y Tantalio, se parte de obtener el precursor NaNbO_3 , mediante la reacción topoquímica entre el $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BiNN) y el Na_2NbO_3 utilizando el método de reacción del crecimiento del grano (RTGG). Luego este precursor se hace reaccionar mediante el método de estado sólido convencional con los reactivos en forma de carbonatos de sodio, potasio, lantano y óxido de tantalio, y se sinterizan temperaturas de 1100 °C y 1200 °C. Este método combinado utiliza el precursor como "semilla" creciendo todo el sistema con la estructura del BiNN, es decir el sistema desarrollado crece con la orientación del precursor, pero sin contener bismuto. ^(9,10) El emplear el método reacción de estado sólido convencional combinado con la utilización del precursor simplifica la obtención respecto a otros métodos reportados. El sistema: $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})_{0.97}\text{La}_{0.01}\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$ (KNNLiTaLa_{0.01}) crece sobre la estructura del base Na_2NbO_3 con cierto grado de anisotropía. Esta composición novedosa aún no se ha homologado internacionalmente.

Caracterización

Para el análisis de las fases cristalinas presentes en el sistema KNNLiTaLa_{0.01} se empleó la técnica de DRX a temperatura ambiente, empleando el difractor de rayos X para polvos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, Ensenada, México. El difractor es de marca Phi-

lips X'pert Pro MPD con un detector PW3011. La radiación utilizada fue de CuK_α ($\lambda_{\text{ka1}} = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{ka2}} = 1.5443 \text{ \AA}$) y un potencial de 45 kV y 40 mA., además se utilizó el microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5300 que tiene acoplado un detector de electrones secundarios, con resolución nominal de 5 nm. Se puede lograr un amplio rango de aumentos (de 35X a 200000X) para el análisis de la morfología de los granos. Para el análisis dieléctrico, así como los estudios de espectroscopia de impedancia en función de la frecuencia del material se utilizó 1 metro de impedancia modelo HP 3238 RLC en 1 intervalo de frecuencia de (100Hz-1MHz) a 1V.

Para conocer cómo son las configuraciones de los dominios en los materiales se analiza las superficies pulidas previamente mediante la técnica experimental de microscopía de piezo-fuerza (PFM por sus siglas en inglés). Las mediciones se realizaron trabajando en el modo de resonancia de contacto con un sistema Park System XE-70 comercial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sistema KNN dopado con Titanio

La identificación de las fases en este sistema demostró la existencia de la fase monoclinica a temperatura ambiente con 1 buen ajuste del patrón de rayos X con el método de Rietveld. Los resultados demostraron que el La^{3+} sustituye al potasio y el Titanio sustituye al Nb. Se determinaron los parámetros de la red monoclinica: $a = 7,955 \text{ \AA}$; $b = 7,911 \text{ \AA}$; $c = 7,928 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 90,308 \text{ \AA}$. ⁽⁷⁾

La microestructura fue estudiada por microscopía de fuerza atómica, así como su piezoelectricidad. Se reportó granos promedios del orden de $28 \pm 8 \text{ nm}$, ver figura 1 y se observaron tamaños de dominios del orden de 100 nm -200 nm mediante la técnica de AFM, así como su inversión de la polarización ante la aplicación de un campo externo.

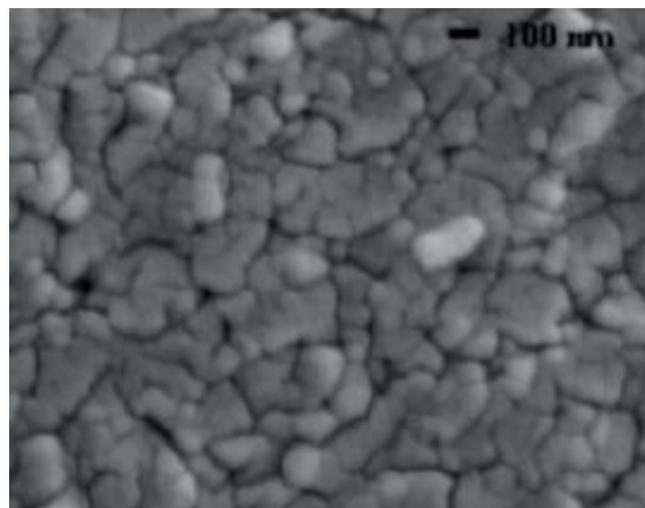


Fig. 1. Microestructura por microscopia

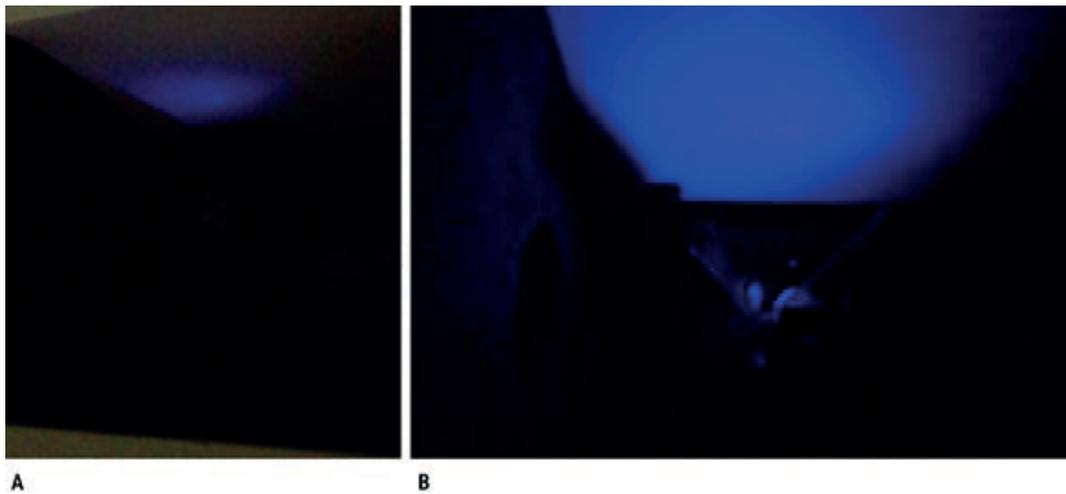


Fig. 2. Potencia de la radiación incidente (A) y la correspondiente potencia de emisión para excitación (B) de longitud de ondas de 325 nm y 457 nm respectivamente.

El análisis dieléctrico corroboró la existencia de la transición tetragonal-cúbica en un rango de 50 °C a 113 °C. Se obtuvo permitividades máximas altas en general de 1670 y 1803 en correspondencia con las temperaturas de sinterización empleadas de 1100 °C a 1190 °C respectivamente. También se demuestra que la sustitución del Ti y La provocan la disminución de las temperaturas de transición en todos los casos. ⁽⁷⁾

Las curvas de histéresis obtenidas en la dirección perpendicular a la superficie de sus contactos, se realizaron a 1 Hz, 1 kV y temperatura ambiente, los mejores resultados en la polarización remanente 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, a un campo coercitivo 428 kV/cm en muestras sinterizadas a 1160 °C.

Los resultados de fotoluminiscencia y la energía del Gap demuestran que no existe mucha variación en la energía del gap, $E_g = 3,09$ a $3,36$ eV. Se obtiene una respuesta fotoluminiscente en todas las muestras excitadas a 325 nm, 373 nm, y 500 nm. Las muestras sinterizadas a 1190 °C presentaron una banda intensa en la región de 1,08 eV (626 nm) y las excitadas a 373 nm exhibieron una energía del gap de 3,32 eV. En general todas las muestras mostraron fotoluminiscencia y con gran emisión para diferentes excitaciones. Donde el mayor interés en la emisión aparece a 1,98; 2,31 y una energía de Gap de 3,09-3,13 eV correspondiente a la región emisión del espectro naranja-amarillo-azul. La potencia de la radiación incidente y la correspondiente potencia de emisión para excitación de longitud de ondas de 325 nm y 457 nm se representan en la figura 2, observándose la emisión en azul es más intensa en ambos casos.

Sistema KNN dopado con Lantano, Litio y Tantalio

Los patrones de DRX del precursor NaNbO_3 mostraron una estructura ortorrómbica con grupo espacial P222₁ con

los parámetros de red $a=5,534$ Å, $b=5,913$ Å, $c=3,854$ Å que se corresponde con los patrones ICSD 01-089-5173 del NaNbO_3 . Debido a que el parámetro c es inferior a los parámetros a y b, la morfología de este son placas en el plano x-y, este hecho repercutió en los resultados obtenidos de SEM, reportándose granos promedios de 22 μm , observándose en la figura 3

El patrón de DRX obtenido para el sistema $\text{KNNLiTaLa}_{0,01}$ demostró la coexistencia de fases tetragonal y ortorrómbica a temperatura ambiente, siendo la fase mayoritaria ortorrómbica. Se obtienen celdas cristalinas de volumen inferior al sistema base sin dopar $\text{K}_{0,5}\text{N}_{0,5}\text{NbO}_3$ siendo este resultado una consecuencia de partir de una menor razón K/Na y el dopaje de La, Li, y Ta en la composición inicial. La micrografía de SEM muestra un tamaño promedio de granos de $1,33 \pm 0,01$ μm . ^(9,10)

Los resultados de análisis dieléctrico vs temperatura a diferentes frecuencias muestran la presencia de más de 1 transición de fase ferroeléctrica; 1 transición ortorrómbica-tetragonal (T_{0-T}) en torno a 90 °C, y 1 transición tetragonal-cúbica a 214 °C, correspondiéndose estos resultados con los análisis de DRX, la coexistencia de fases a temperatura ambiente. También se muestra la fuerte influencia de dopar el sistema $\text{KNN:Li}_{0,04}\text{Ta}_{0,01}$ con Lantano, provocando en este material una disminución de todas las temperaturas de transición de fase respecto al sistema sin dopar KNN y respecto al sistema KNN dopado con Li y Ta. Las temperaturas de transición de fases obtenidas son: ortorrómbica-tetragonal $T_{0-T}=200$ °C, y $T_{T-C}=214$ °C, Se obtuvieron permitividades máximas de 7535 unidades y muy bajas pérdidas dieléctricas en la transición tetragonal-cúbica. Los análisis realizados del tipo de transición de fase en la transición de fase tetragonal-cubica demostraron 1 transición de fase normal con el coeficiente de transición $\gamma=1$.

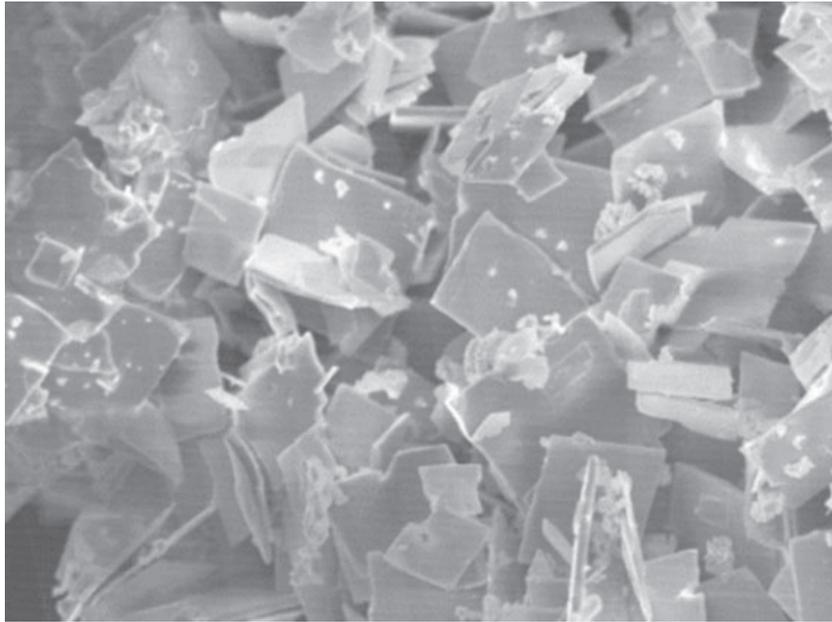


Fig. 3. Micrografías de granos del precursor NaNbO₃ en forma de plaquetas obtenidas por SEM ⁽⁹⁾

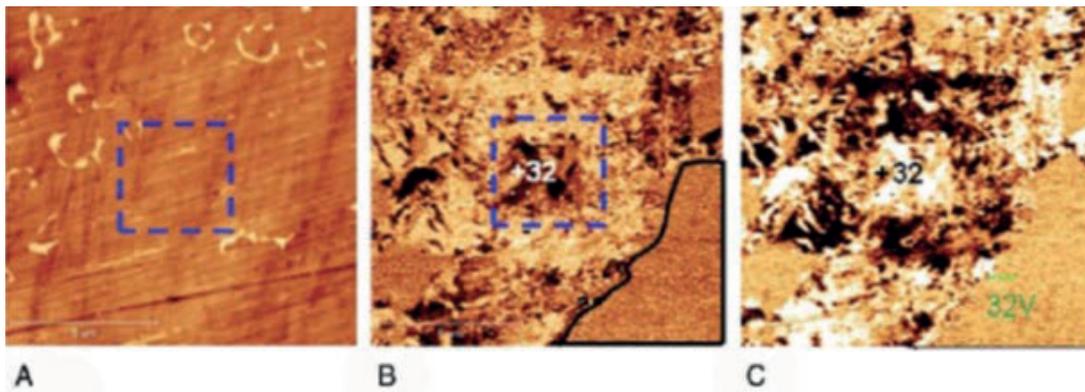


Fig. 4. Micrografías de PFM, a) topografía, b) amplitud y c) fase.

Para las mediciones de PFM, previamente las muestras se pulieron especularmente. Se obtuvieron las micrografías de PFM topografía (figura 4A), amplitud (4B) y fase (figura 4C) a temperatura ambiente. Los diferentes contrastes en el color en las micrografías fig. 4B y 4C muestra la complejidad de la estructura de dominios en las muestras. Los contrastes claros y oscuros indican que la polarización en los dominios es contraria, siempre perpendicular al plano de la figura. Es decir, los contrastes oscuros presentan polarización positiva perpendicular al plano y claros polarización negativa perpendicular entrando al plano. En la figura existe una zona que no invierte su color, lo cual indica que se encuentra en un estado perpendicular al sentido de aplicación del campo eléctrico o son zonas no polares. En las 3 figuras se dibuja un cuadro azul donde se aplica un campo eléctrico ± 32 V, con esta con-

figuración, perpendicular al plano de la figura, observándose como se invierte los dominios de claros a oscuros (negro) cuando se invierte el sentido de aplicación del campo eléctrico en el área del cuadro azul.

De un análisis del perfil de los diferentes valores de las intensidades de fase vs distancia, realizados para 1 barrido de 10 filas por 10 columnas en toda la superficie de la muestra, y mediante 1 programa libre específico para PFM, se obtiene que los tamaños de dominios varían de 0,38 μm orientados hacia arriba a 0,28 μm orientados hacia abajo, y fronteras de dominios del orden de 0,04 μm , todos con una incertidumbre de $\pm 0,01$ μm , indicándonos estos resultados de la existencia de anisotropía en la dirección perpendicular al plano de la muestra, aspecto este conveniente cuando se requiere hacer sensores piezoeléctricos.

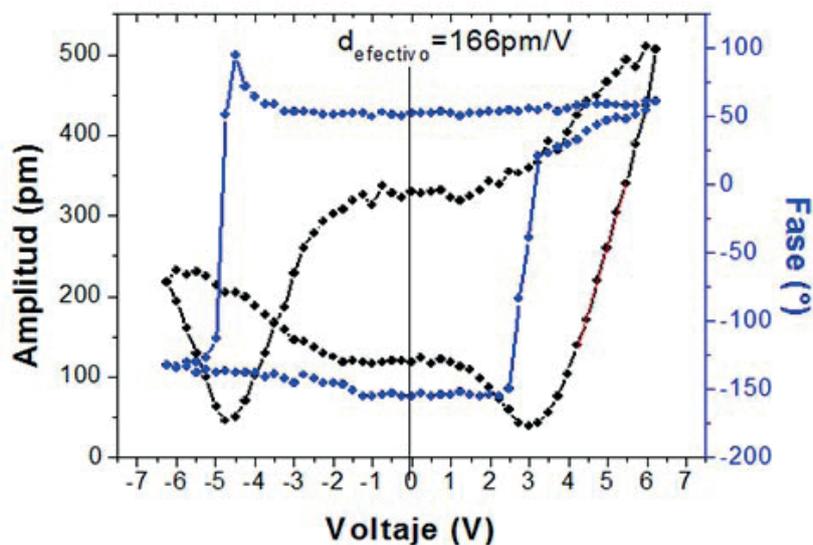


Fig.5. Amplitud y fase vs voltaje aplicado obtenida por PFM.

En la figura 5 se muestra la curva de amplitud vs voltaje aplicado, como se observa una asimetría de la respuesta correspondiéndose a una anisotropía del sistema $\text{KNNLiTaLa}_{0.01}$, esto se corresponde con los resultados de la orientación de los dominios hacia arriba y hacia abajo explicados anteriormente de los estudios de fase. De la pendiente del ajuste lineal sombreado en rojo se obtiene la constante piezoeléctrica efectiva $d_{\text{ef}}=162 \text{ pC/N}^{-1}$ siendo este resultado excelente comparado con los mejores valores obtenidos de las cerámicas comerciales PZT (LF4T 152 pC/N^{-1}) y (PZT4 170 pC/N^{-1}).

Conclusiones

En el presente trabajo, se reivindica la efectividad de los métodos de obtención utilizados para realizar cerámicas piezoeléctricas KNN dopados con La-Ti y KNN dopado con Li-La-Ta, en el primer caso se es capaz de obtener cerámicas nanoestructuradas fotoluminiscientes con una potencia de emisión para excitación de longitud de ondas de 325 nm y 457 nm, observándose la emisión de luz azul como la más intensa. En ambas composiciones presentadas el dopar con La regula el crecimiento del grano y modifica las propiedades dieléctricas y hace disminuir las temperaturas de transición de fase respecto a compuestos cercanos reportados internacionalmente. Los compuestos KNN dopado con Li-La-Ta demostraron la coexistencia de fases a temperatura ambiente, buenas propiedades dieléctricas y cierta anisotropía en la orientación de los dominios. Los resultados experimentales realizados por PFM demuestran excelentes constantes piezoeléctricas comparados con las mejores cerámicas PZT. En el presente trabajo se obtienen composiciones originales aun no homologadas internacionalmente. Los sitios de búsqueda

como *Research Gate* muestran que nuestros trabajos de ambas composiciones han sido leídos y citados muchas veces.

Agradecimientos

Los estudios fueron realizados gracias a la colaboración de la Universidad de La Habana con el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, Ensenada, Baja California, México, con la contraparte de los investigadores: Jesús M. Siqueiros Beltrones, Oscar Raymond Herrera, Jesús Heiras, M. Paz Cruz, J. Gervacio Arciniega entre muchos a citar y con la contraparte de los investigadores José Martín Yáñez-Limón y Francisco Javier Espinoza-Beltrán, del CINVESTAV-Unidad de Querétaro, IPN, Querétaro, México, y el apoyo del Laboratorio Nacional, LIDTRA-CONACYT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Saito, Y. *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature* 2004;432: 84-87.
2. Xu Li, Fe Zhang, and others. On devices lead sequestration for perovskite solar cells, 2020. Disponible en: [www.nature.com, https://doi.org/10.1038/s41586-020-2001-x](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2001-x)
3. Portelles, J. *et al.* Dielectric spectroscopic study of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})_{0.97}\text{La}_{0.01}\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*. 2017;122.
4. Portelles J, Fuentes J., Raymond O., Heiras J., Cruz M., Ostos C., Arizaga G.G, Siqueiros JM. Influence of the sintering conditions on the microstructural, dielectric and piezoelectric properties of La Doped KNNT a Ceramics. *RCF*. 2014; 31:10.
5. Durruthy Rodríguez M.D., Hernández García M., Portelles J., Fuentes F., Hernández Landaverde M.A, Ramírez Cardona M., Yáñez Limón J.M., Strong emission of blue-yellow-red region of La and Ti modified KNaNbO_3 ferroelectric ceramics. *of Advanced Ceramics*. 2015;4(3) 183-189 ISSN 2226-4108

6. Durruthy MD., Gervacio JJ, Portelles J., Fuentes J., Pérez A., Yáñez Limón JM., Espinosa Beltrán EJ., Raymond O., Siqueiros J. M. PFM characterization of $(\text{K}0.5\text{Na}0.5)0.95\text{La}0.05(\text{Nb}0.9\text{Ti}0.05)_{0.9}$ ceramic lead free. *Applied Physics A*. 2013;107:733-8. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7572-1>
7. Fuentes J., Portelles J., Durruthy MD., H'Monk H., Raymond O., Heiras J., Cruz MP, Siqueiros JM. Dielectric and Piezoelectric Properties of KNN Ceramic Compound Doped With Li, La, Ta. *Appl Phys A*. 2015;118:709-15.
8. Portelles J., Palmero N., Fuentes J., López Nodac R, Raymond O, Cruz MP. Ostos C, Siqueiros JM. Dielectric Spectroscopic Study on KNNLiLa obtained by RTGG. *App. Phys*, 2017;(122).
9. Portelles J., Fuentes J., Gervacio JJ, Ostos C., Raymond O., Heiras J., Cruz MP, Siqueiros JM. Li, La, Ta doped KNN ceramics obtained by RTGG. *Ferroelectrics*. 2018;(534):175-82. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.147.3665>
10. Gervacio Arciniega J J, Murillo EA., Toledano Solano M., Fuentes J., Portelles J., Cruz Valeriano E., Palomino MA., Ramírez JA, Hernández L., Cruz MP. Discrimination of ferroelectric from a non-ferroelectric response in PFM by phase analyses at the harmonics of the applied Vac. *J. Aplys. Phys*. 2020;127:194102. <https://doi.org/10.1065/15142420>
11. Rebellón Watson JF., López Noda R., Fuentes J., Portelles J. Morphology of grain in KNNLiLa 0.1 piezoelectrics obtained by NaNbO_3 precursor. *RCF*. 2020.
12. Rivero D., Portelles J., Benavides JI., Hernández M., Quiles J., Díaz M. Instalación semiautomática para medir el lazo de histéresis en materiales ferroeléctricos. *Revista Cubana de Física*. 2008;25(2B):133-5. ISSN 2224-7939.
13. Rivero Ramírez D, Duc Bac T, Portelles Rodríguez J, Rivero Balseiro A. Instalación automatizada para medir las características del lazo de histéresis en materiales ferroeléctricos. *Memorias de la XV Convención y feria internacional de informática 2013*, ISBN: 978-959-7213-01-7. La Habana, Cuba, del 18 al 22 de marzo de 2013.
14. Rivero Ramírez D., Portelles Rodríguez J., Rivero Balceiro A., Duc-Bac T, Díaz Castro M., Siqueiros Beltrones J., Quilles Latorre FJ, Benavidez Benítez JI. Instalación Automatizada para Medir las Características del Lazo de Histéresis en Materiales Ferroeléctricos., *Rev. Cub. Fis*. 2014;31(1E): 47-9. ISSN 2234-7939.

Recibido: 04/06/2021
Aprobado: 25/09/2021

Conflicto de intereses

Los autores del trabajo no tenemos conflicto de intereses.

Contribuciones de los autores

- Conceptualización: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda
- Curación de datos: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda, Doris Rivero Ramírez, Norma Palmero, Moisés Hernández García, Yondriel de Armas Figueroa, Julia Rebellón
- Análisis formal: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda, Doris Rivero Ramírez
- Adquisición de fondos: Jorge J. Portelles Rodríguez
- Investigación: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda, Doris Rivero Ramírez, Norma Palmero, Moisés Hernández García
- Metodologías: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda, Doris Rivero Ramírez, Norma Palmero, Moisés Hernández García, Yondriel de Armas Figueroa, Julia Rebellón
- Administración de proyecto: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda
- Recursos: Jorge J. Portelles Rodríguez, María Dolores Durruthy, René López Noda, Doris Rivero Ramírez, Moisés Hernández García
- Software: Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda, Doris Rivero Ramírez
- Supervisión: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda, Doris Rivero Ramírez, Norma Palmero, Moisés Hernández García
- Validación: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy
- Visualización: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt
- Redacción-borrador original: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt, María Dolores Durruthy, René López Noda
- Redacción-revisión y edición: Jorge J. Portelles Rodríguez, Juan Fuentes Betancourt

Financiación

No utilizamos financiación específica para la investigación.

Cómo citar este artículo

Portelles Rodríguez JJ, Fuentes Betancourt J, Durruthy MD, López Noda R *et al.*. Nuevas piezocerámicas libres de plomo basadas en knn. *Anales de la Academia de Ciencias de Cuba* [internet] 2022[citado en día, mes y año];12(1): e1101. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1101>

