

ESTUDIO DE CERÁMICAS LIBRES DE PLOMO DEL COMPUESTO PIEZOELECTRICO



STUDY OF LEAD-FREE CERAMICS OF THE $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}]_{0.97}La_{0.01}(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ PIEZOELECTRIC COMPOSITE

H. H' MOK^{a,b†}, A. DUARTE^{a,b}, J. PORTELLES^{a,b}, J. FUENTES^{a,b}, M. D. DURRUTHY-RODRÍGUEZ^b, O. RAYMOND^c, J. HEIRAS^c, M. P. CRUZ^c, J. M. SIQUEIROS^c

a) Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba. hlinh@fisica.uh.cu†

b) Instituto Cibernética, Matemáticas y Física, Ciudad de La Habana, dolores@icimaf.cu

c) Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 14, Ensenada, B.C, México, 22860

† autor para la correspondencia

Fueron obtenidas piezocerámicas libres de plomo con composición $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}]_{0.97}La_{0.01}(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ por el método cerámico tradicional; los polvos calcinados fueron sinterizados en su propia atmósfera. Los resultados muestran que el Li⁺, La³⁺ y Ta⁵⁺ difunden en la estructura del compuesto $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ para formar una solución sólida con estructura perovskita. La caracterización por difracción de rayos-X demuestra que se obtuvo una mezcla de fases donde la fase mayoritaria presenta estructura ortorrómbica. Las propiedades dieléctricas como función de la temperatura presentan una transición de fase normal a 399°C. Las características piezoelectricas calculadas mostraron valores de $k_p=0.34$, $Q_m=137$ y $f_{max}=1906$, lo que permite concluir que estamos cerca de obtener un sustituto potencial de las cerámicas PZT.

$[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}]_{0.97}La_{0.01}(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ lead-free ceramics have been prepared by the traditional ceramic method. The calcined powders were encapsulated and sintered in their own atmosphere. Our results reveal that Li⁺, La³⁺ and Ta⁵⁺ diffuse into the $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lattice to form a solid solution with a perovskite structure. X-ray diffraction analysis showed a mixture of phases with a predominant orthorhombic structure. The dielectric properties plotted vs temperature show a normal phase transition at 399°C. The piezoelectric behavior is characterized by the values of $k_p=0.34$, $Q_m=137$ and $f_{max}=1906$, allowing us to conclude that a substitute for PZT ceramics is within reach.

PACS: Piezoelectricity, 77.65.-j; PZT ceramics, 77.84.Cg

INTRODUCCIÓN

Es conocido que una gran cantidad de dispositivos como: actuadores, sensores de ultrasonido, detectores de proximidad y filtros de ondas acústicas superficiales (SAW) están basados en la familia de cerámicas piezoelectricas del compuesto $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) [1-3]. Esto está dado por las magnificas propiedades que presenta este sistema en la vecindad de la zona morfotrópica ($x=0.53$) [1]. Sin embargo, no es deseable el procesamiento industrial de materiales que contengan plomo por las evidentes consecuencias de contaminación al medio ambiente. Es por ello que en los últimos diez años la comunidad científica ha trabajado arduamente en la búsqueda de un sustituto del sistema PZT, que no contenga plomo entre sus elementos [4-7]. En el 2004 científicos japoneses [7] obtuvieron un sistema equivalente al PZT basado en la combinación de la perovskita compleja $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ (KNN), dopada con Ta, Li y Sb, utilizando un método original, más complicado, que produjo cerámicas texturadas de muy buena calidad [7]. Sin negar este gran logro, aún se continúa buscando sistemas análogos al KNN dopado por métodos más económicos y sencillos [4-10]. Estos métodos buscan resolver la

dificultad de la volatilización de los cationes K⁺ y Na⁺ en los procesos de obtención, que dificultan obtener cerámicas con altas densidades. D. Lin y col. [11] estudiaron el sistema KNN dopado con Li y Ta, encontrando alta densificación y buenas propiedades dieléctricas y piezoelectricas. En el presente trabajo se expone el estudio de cerámicas KNN dopadas simultáneamente con Li, La y Ta, obtenidas por el método cerámico tradicional y caracterizadas morfológica, dieléctrica y piezoelectricamente.

MÉTODO EXPERIMENTAL

La composición $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}]_{0.97}La_{0.01}(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ (KNNLiLaTa) fue preparada a partir de la síntesis en el estado sólido de los polvos: K_2CO_3 (99.0 %, *FagaLab*), Na_2CO_3 (99.0 %, *FagaLab*), La_2O_3 (99.99 %, *metal Basic, Alfa Asear*), Nb_2O_5 (99.9 %, *metal Basic, Alfa Asear*), Li_2CO_3 (99.0%, *FagaLab*) y Ta_2O_5 (99.0%, *FagaLab*). Previamente fue calculado el factor de tolerancia para la composición deseada de KNNLiLaTa suponiendo que el Li⁺ y La³⁺ ocupan el sitio A sustituyendo al Na⁺ y K⁺ y que el Ta⁵⁺

ocupa el sitio *B* sustituyendo al Nb^{5+} . El valor obtenido fue de 0.84 ($0.77 < t < 0.99$) [12], lo cual comprueba que la estructura es estable y es posible esta sustitución. Los polvos fueron mezclados por agitación magnética y se realizó una molida en un mortero de ágata en alcohol a 50°C , y luego mezclados nuevamente por agitación magnética a una velocidad de 400 rpm , durante 24 h . La calcinación a 700°C por 5 h fue realizada encapsulando el material en un crisol cerrado con los polvos embebidos en su propia atmósfera. Posteriormente los polvos calcinados fueron molidos nuevamente en las mismas condiciones de la primera molida. Las muestras se conformaron en discos de 11 mm de diámetro y 1 mm de espesor, a una presión de $2.5 \times 10^7\text{ Pa}$. La sinterización se realizó a 1100°C a diferentes tiempos: 1 h , 1.5 h , 2.5 h , 5 h encapsulando el material en un crisol cerrado con los polvos embebidos en su propia atmósfera. Esto permitió seleccionar el tiempo óptimo de sinterización, que resultó ser de una hora, para el cual se obtuvo la mejor densidad experimental. La densidad de las muestras fue determinada por el método de Arquímedes.

La composición de las fases cristalinas en las cerámicas sinterizadas, fue determinada por medio de difracción de rayos-X (DRX) en un difractor *Philips X'pert* con radiación $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$). Se analizó el intervalo de 10° a 70° en 2θ , con un paso de 0.033° , a 30 kV y 16 mA . El análisis cualitativo de fases y el indizado fueron realizados de acuerdo a los parámetros cristalográficos de la base de datos [13]. Los parámetros de la red del sistema KNNLiLaTa fueron calculados con ayuda de la ley de Bragg para las reflexiones presentes. A las muestras se les depositaron contactos de Ag por difusión térmica en ambas superficies del disco. La permitividad relativa (ϵ_r) y las pérdidas dieléctricas ($\text{Tan}\delta$) vs temperatura, fueron evaluadas con un puente *HP 3238 RLC* calentando con una tasa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 30°C hasta 500°C . Las medidas se realizaron en el intervalo de 1 kHz a 100 kHz con un voltaje aplicado de 1 V de *ac*. La polarización se realizó bajo un campo de 1.6 kV/mm a una temperatura de 100°C durante 30 minutos. Con el fin de determinar el comportamiento electromecánico, a través del método resonante, se utilizó el *OMICRON Lab BODE 100*, de acuerdo con el Estándar *IEEE 176* para determinar la resonancia de las muestras, con un voltaje aplicado de 0.22 V . El factor de acoplamiento electromecánico del modo planar (k_p) y el factor de calidad (Q_m) fueron calculados utilizando un programa realizado en *Mathematica 8.0*, empleando las expresiones (1) y (2).

$$\frac{k_p^2}{1-k_p^2} = \frac{(1-\sigma^E)J_1\left[\varphi_1\left(1+\frac{\Delta f}{f_s}\right)\right] - \varphi_1\left(1+\frac{\Delta f}{f_s}\right)J_0\left[\varphi_1\left(1+\frac{\Delta f}{f_s}\right)\right]}{(1+\sigma^E)J_1\left[\varphi_1\left(1+\frac{\Delta f}{f_s}\right)\right]} \quad (1)$$

donde $\Delta f = f_p - f_s$, f_s es la frecuencia de resonancia, f_p es la frecuencia de anti-resonancia, σ^E es el coeficiente de Poisson, J_0 y J_1 las funciones de Bessel de primera clase y orden cero y uno respectivamente, φ_1 es la menor raíz positiva de la expresión $(1+\sigma^E)J_1(\varphi) = \varphi J_0(\varphi)$. $\sigma^E = 0.31$ y $\varphi_1 = 2.05$.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_s C Z_{\min} [1 - (f_s/f_p)^2]} \quad (2)$$

siendo C es la capacidad media a 1 kHz y Z_{\min} es el valor del mínimo de impedancia de acuerdo con las normas [14].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se muestran la densidad teórica y las densidades experimentales de las muestras del sistema KNNLiLaTa sinterizadas a 1100°C y a diferentes tiempos de sinterización. El mejor valor de densidad experimental fue obtenido para KNNLiLaTa01 (95% respecto a la densidad teórica) el cual es más alto que el valor reportado para el KNN [15], y se destaca que la introducción de los cationes Li^+ , La^{3+} y Ta^{5+} dentro del sistema favorece el aumento en la densificación de las muestras.

Muestra	Temperatura de Sinterización ($^\circ\text{C}$)	Tiempo de Sinterización (h)	Densidad (g/cm^3)
KNN ^a	-----	-----	4.46 (teórica)
KNNLiLaTa	-----	-----	4.82 (teórica)
KNNLiLaTa01	1100	1	4.60 (95%)
KNNLiLaTa02	1100	1.5	4.19 (87%)
KNNLiLaTa03	1100	2.5	4.17 (87%)
KNNLiLaTa04	1100	5	4.27 (89%)

^{a)} Referencia [15]

A partir de estos resultados, se seleccionó la muestra KNNLiLaTa01 para la caracterización de las propiedades estructurales, dieléctricas y piezoeléctricas.

El patrón de difracción de rayos-X de la cerámica KNNLiLaTa01 muestra picos que responden a la distribución de intensidades y posiciones de una estructura isomorfa con la estructura perovskita (Figura 1) [11, 16]. De acuerdo a la literatura, el pico correspondiente a 2θ en 45.5° define si la estructura es tetragonal, cuando el primer pico es menos intenso, u ortorrómbica en caso contrario [17-19]. En la Figura 2 se observan parcialmente resueltas las reflexiones (202) y (020) lo que parece deberse a que existe una mezcla de fases y tensiones, con una fase mayoritaria ortorrómbica. Este resultado se vuelve a corroborar ajustando todo el espectro de rayos-X, mostrado en la Figura 1, con ayuda del programa *FullProf* [20]. Lo anterior se corresponde a la estructura obtenida para el sistema KNN-TaLa dopado con la misma cantidad de La [21].

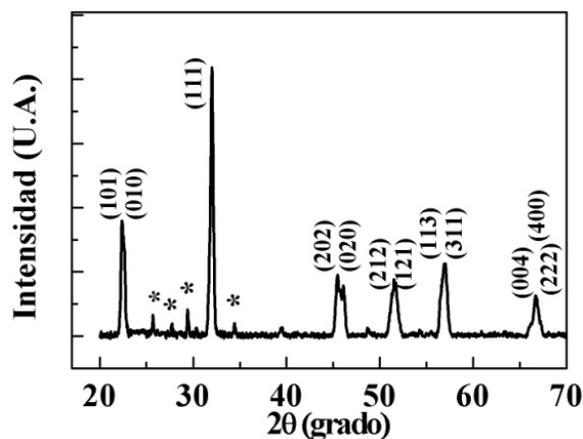


Figura 1: Patrón de difracción de rayos-X de la muestra KNnLiLaTaO1.

Los parámetros de la red calculados con ayuda del *FullProf* [20] para este compuesto fueron: $a = 5.605 \text{ \AA}$, $b = 3.934 \text{ \AA}$ y $c = 5.649 \text{ \AA}$.

Se marcaron con el símbolo “*” los picos pertenecientes a fases no deseadas asociados a $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, $K_3Li_2Ta_5O_{15}$ según se reporta en la literatura [11].

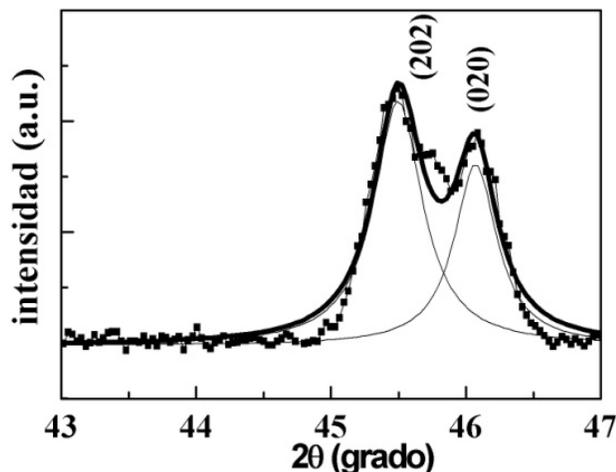


Figura 2: Detalle del patrón de difracción de rayos-X de KNnLiLaTaO1. Se aprecia que la estructura mayoritaria es ortorrómbica.

Hay un ensanchamiento en los picos, que puede ser debido a un tamaño pequeño de las cristalitas o tensiones. Esto puede ocurrir asimismo porque los dopantes no difunden completamente dentro del sistema $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$.

Las Figura 3 y Figura 4 muestran la dependencia de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas con la temperatura en la muestra KNnLiLaTaO1 a diferentes frecuencias. Se observa bien definida la temperatura de la transición de fase tetragonal-cúbica a 399°C , siendo superior a la reportada para el KNnTaLa (353°C). Esta es una señal de la introducción del Li en la estructura, donde se observa el corrimiento de la temperatura de la transición, desplazándose hacia valores mayores; esto concuerda con lo reportado en otros trabajos [11]. También se observa un ensanchamiento de la transición ortorrómbica-tetragonal

a $T_{O-T} = 140^\circ\text{C}$, similar a la reportada en materiales KNN dopados con Ta y La [19], el cual muestra poca definición del pico de la transición y aparentemente una dependencia fuerte con la frecuencia. Ello se debe a que esta transición es polimórfica con mezclas de fases, a diferencia de la transición tetragonal-cúbica a 399°C .

De los resultados dieléctricos vs frecuencia no se observa dependencia con la frecuencia para la transición tetragonal-cúbica. También los resultados experimentales muestran que a temperaturas próximas a la ambiente, la dependencia de ϵ_r con la frecuencia se minimiza (Figura 3).

En la Figura 4 aparece el comportamiento de las pérdidas dieléctricas vs temperatura, observándose la presencia de tres picos a 1 kHz , los cuales están en concordancia con la presencia de pequeñas fases ligadas a las pérdidas de K y Na en la sinterización y a los procesos de conductividad eléctrica; esto se corresponde con la suavidad del pico correspondiente a la transición ortorrómbica-tetragonal, la caída suave de la transición tetragonal-cúbica y la influencia de la introducción del Li en la estructura.

En la literatura existen evidencias de que la sustitución de Li^+ disminuye la temperatura de sinterización, aumenta la temperatura de transición tetragonal-cúbica (T_c) y disminuye la temperatura de transición ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}). Al contrario del Li^+ , la sustitución de Ta^{5+} lleva a un aumento en la temperatura de sinterización y disminuye las temperaturas T_c y T_{O-T} [11].

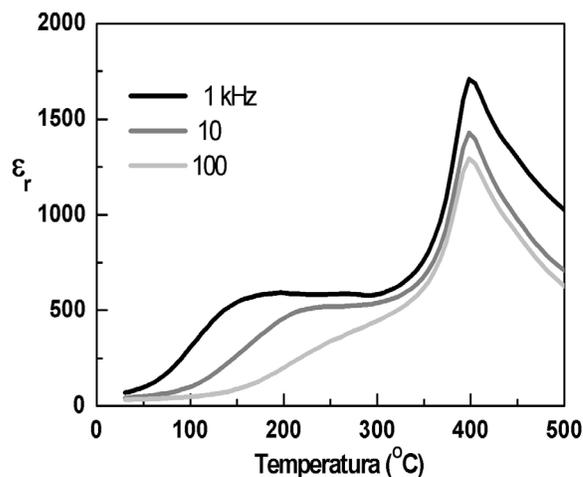


Figura 3: Permitividad relativa vs. Temperatura de la muestra KNnLiLaTaO1 a diferentes frecuencias.

Los resultados del sistema $[(Na_{0.5}K_{0.5})_{(1-x)/3}La_x]Nb_{0.95}Ta_{0.05}O_3$ [21] muestran que el catión La^{3+} se introduce en la estructura diseñada y provoca una disminución de las temperaturas de cada transición de fase. Estos resultados inducen a pensar que la introducción de Li, La y Ta en el sistema KNN provoca la suavización del pico de la transición T_{O-T} observada en la Figura 3, concordando con resultados reportados por G. C. Jiao y col. [19].

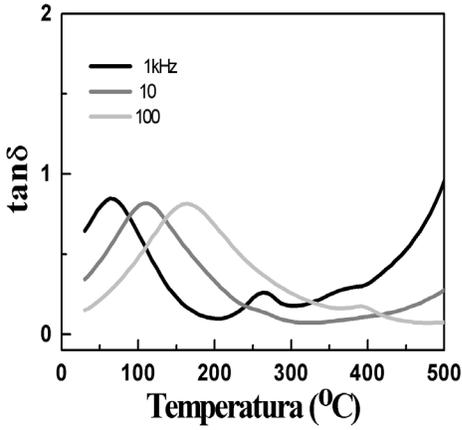


Figura 4: $\tan\delta$ vs. Temperatura de la muestra KNNLiLaTa01 a diferentes frecuencias.

La Tabla II muestra el valor de la temperatura de la transición de fase para la permitividad relativa y $\tan\delta$ para el sistema KNNLiLaTa01.

Muestra	T_{0-T} (°C)	T_{TC} (°C)	ϵ_{max}	$\tan\delta/1kHz$
KNNLiLaTa01	-----	399	1906	0.64

El coeficiente de difusividad de la transición tetragonal-cúbica se determinó mediante la ley Curie-Weiss modificada [22]

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = C^{-1}(T - T_c)^\gamma \quad (3)$$

donde ϵ_m es el valor máximo de la permitividad relativa en la temperatura de transición de fase T_c , γ es el coeficiente de difusividad con valor $1 < \gamma < 2$ y C es la constante de Curie-Weiss. Para un ferroeléctrico normal $\gamma = 1$, y para un ferroeléctrico relajador ideal $\gamma = 2$.

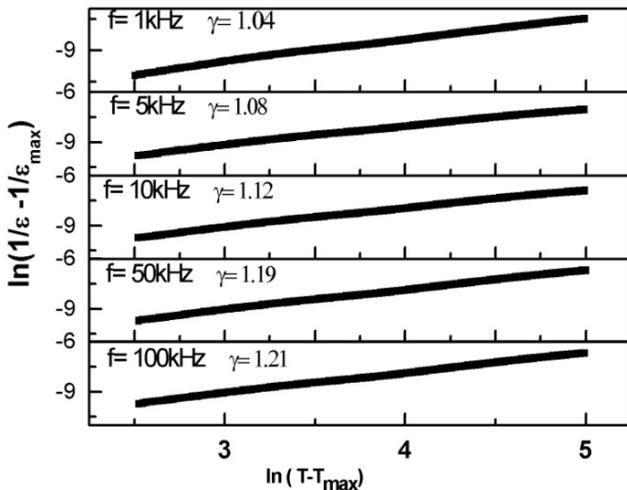


Figura 5: Dependencia de $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$

En la Figura 5 se presenta la dependencia entre $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ y $\ln(T - T_c)$ a diferentes valores de frecuencia. Del ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales de la ley modificada [22], los valores obtenidos fueron $\gamma = 1.04, 1.08, 1.12, 1.19$ y 1.21 , para las frecuencias de $1\text{ kHz}, 5\text{ kHz}, 10\text{ kHz}, 50\text{ kHz}$ y 100 kHz respectivamente. Se puede ver que el valor γ está muy cerca a la unidad lo que significa que la transición se considera como una transición normal.

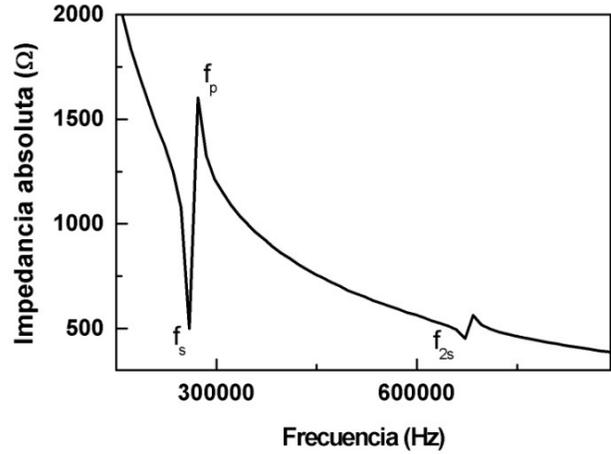


Figura 6: Espectro del módulo de la impedancia de la muestra KNNLiLaTa01 en función de la frecuencia.

La resonancia electromecánica es una medición necesaria para comprobar el carácter piezoeléctrico de los materiales. La Figura 6 muestra el espectro de impedancia para KNNLiLaTa01 del modo radial; de la curva experimental se determinaron las frecuencias de resonancia (f_s) y anti-resonancia (f_p), así como las impedancias mínima (Z_{min}) y máxima (Z_{max}) correspondientes. Además se midió la capacidad a 1 kHz , zona lejos de la resonancia. A partir de estos datos $f_s = 259.8\text{ kHz}$ y $f_p = 272.4\text{ kHz}$ se obtuvo el coeficiente electromecánico radial k_p y el factor de calidad electromecánico Q_m a temperatura ambiente, reportados en la Tabla III. Los valores obtenidos son aceptablemente buenos comparados con el KNN, considerando en este resultado la introducción de los cationes Li, La y Ta.

k_p	Q_m	d_{33}	d_{31}	g_{33}	g_{31}	S_{11} $10^{-12}\text{ m}^2/N$
		(10^{-12} C/N)		10^{-13} (Vm/N)		
0.34	137	9.13	17	4.0	2.41	12.64

CONCLUSIONES

Se presentaron los resultados de la caracterización del compuesto $[(K_{0.5}Na_{0.5/0.94}Li_{0.06})_{0.97}La_{0.01}(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3]$, obtenido utilizando el método cerámico tradicional. Se alcanzó un 95% de la densidad teórica, la cual es más alta (4.82 g/cm^3) que las reportadas para el KNN. Del patrón de difracción de rayos-X, se deduce la existencia de una mezcla de fases donde la estructura ortorrómbica es la estructura de la fase mayoritaria. De la dependencia de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas

con la temperatura se obtiene la temperatura de la transición T_{T-C} a 399°C, siendo superior a la reportada para el KNNTaLa, indicándonos la introducción del Li en la estructura. Se observa un ensanchamiento de la transición T_{O-T} a 140°C, similar a la reportada por otros autores [20]. De los resultados dieléctricos vs frecuencia no se observa carácter relajador y difuso en este sistema. También los resultados experimentales muestran que a temperaturas próximas a la ambiente la dependencia de ϵ_r con la frecuencia se minimiza. Los valores de las pérdidas dieléctricas son altos. La transición de fase ferro-paraeléctrica es de tipo normal, confirmado por los valores obtenidos del coeficiente de difusividad γ . Los valores calculados permiten concluir que estamos cerca de un sustituto potencial de las cerámicas PZT para determinadas aplicaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a E Aparicio por las medidas de DRX, y el apoyo recibido de los proyectos PAPIME PE 100409/Programa México, Centroamérica y el Caribe para el avance de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación CONACYT-ICTP-SMF, al proyecto DGAPA-PAPIIT-UNAM No. 1N112610, y los proyectos CONACYT 127633 y 166286.

[1] B. Jaffe, W. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, (Academic Press, London-New York, 1971).
 [2] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, (Elsevier Science Publisher B.V., The Netherlands, 1991).
 [3] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, (Clarendon, Oxford, 1977)
 [4] Y. Zhen and J. F. Li, J. Am. Ceram. Soc **89**, 3669 (2006)
 [5] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko and M. Kosec, J. of European Ceram. Society **25**, 2707 (2005)

[6] K. X. Chen, G. Xu, D. Yang and X. Wang, J. Appl. Phys. **101**, 044103 (2007)
 [7] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, Nature (London) **432**, 84 (2004)
 [8] N. Klein, E. Hollenstein, D. Damjanovic, H. J. Trodahl, N. Setter and M. Kuball, J. Appl. Phys **102**, 014112 (2007).
 [9] S. J. Zhang, R. Xia and T. Shrout, Appl. Phys. Lett. **91**, 132913 (2007)
 [10] M. D. Maeder, D. Damjanovic and N. Setter, Journal of Electromechanics **13**, 385 (2004)
 [11] D. Lin, K. W. Kwok and H. L. W. Chan, J. Appl. Phys. **102**, 034102 (2007)
 [12] O. P. Martínez, “Estudio de sistemas ferroeléctricos de alta anisotropía electromecánica”. Tesis de Maestría, Universidad de la Habana, La Habana, 1994
 [13] Data bases *Powder Diffraction Files* (PDF) and *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), tomadas del programa *FindIt* (2007)
 [14] H. Jaffe, E. A. Gerber, I. E. Fair, S. L. Ehrlich, W. D. George, R. L. Harvey, E. D. Kennedy and T. M. Lambert, Proc. IRE **49**, 1161 (1961)
 [15] R. E. Jaeger and L. Egerton, J. Am. Ceram. Soc. **45**, 209 (1962)
 [16] D. Lin, K. W. Kwok and H. L. W. Chan, Appl. Phys. **A91**, 167 (2008)
 [17] J. Hao, R. Chu, Z. Xu, G. Zang and G. Li, J. Alloys Compd. **479**, 376 (2009)
 [18] D. Lin, K. W. Kwok, K. H. Lam and H.L.W. Chan, J. Appl. Phys. **101**, 074111 (2007)
 [19] G. C. Jiao, H. Q. Fan, L. J. Liu and W. Wang, Mater. Lett. **61**, 4185 (2007)
 [20] J. Rodríguez-Carvajal, An introduction to the program Fullprof2000. (2011) (<http://www.ill.eu/sites/fullprof/>)
 [21] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, H. Li and Q. Yin, J. Alloys Compd. **484**, 233 (2009)
 [22] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, S. J. Tang and R. E. Newnham, J. Appl. Phys. **51**, 1142 (1980)