

EFFECTOS DEL PROCESAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y ELÉCTRICAS DE $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$

L. Ramajo, M.M. Reboredo, M.S. Castro
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
(CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata)
Av. Juan. B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó $Na_{1/2}K_{1/2}NbO_3$ (KNN) mediante el método de reacción en estado sólido. Se analizó el efecto de diferentes grados de molienda, temperaturas de calcinación y sinterizado sobre las propiedades físicas y dieléctricas de los cerámicos. Los materiales de partida fueron mezclados en un molino planetario durante 2, 4 o 6h y calcinados a 850 o 900°C durante 2 o 5h. Mediante DRX y Raman se verificó la formación de KNN. Los polvos obtenidos luego de la molienda realizada durante 6h y posterior calcinación a 900°C por 5h fueron prensados en forma de pastillas y sinterizados de 1050 a 1150°C durante 2h. Se observó que las pastillas sinterizadas a 1125°C presentaron mayor densidad y una microestructura homogénea. Posteriormente, el resto del material fue molido durante 2 o 4h y calcinado a 850 o 900°C durante 2 o 5h y sinterizado a 1125°C. En general, se observó que los sistemas calcinados a mayores temperaturas y por tiempos mayores tuvieron mejores propiedades.

Palabras claves: Piezoeléctricos, condiciones de procesamiento, $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$.

INTRODUCCIÓN

Los cerámicos de zirconato-titanato de plomo ($Pb(Zr,Ti)O_3$ -PZT) son los materiales piezoeléctricos más utilizados (60% del mercado) y estudiados para aplicaciones tales como actuadores, sensores, transductores o vibradores [1-4]. En general, se caracterizan por tener alta sensibilidad, confiabilidad y la capacidad de operar en un amplio rango de temperaturas sin modificar sus características piezoeléctricas.

Los PZT se fabrican generalmente a partir de la técnica de mezcla de óxidos, la que es relativamente simple y económica. Sin embargo, este material posee contenidos de óxido de plomo (PbO) de aproximadamente 60 a 70%. El plomo y sus compuestos son considerados

tóxicos y peligrosos, no sólo por la polución directa que genera el proceso de manufactura y maquinado de los compuestos, sino también porque los productos conteniendo PZT no pueden ser reciclados. Otro inconveniente surge de la alta dependencia del comportamiento piezoeléctrico del material con la composición del PZT que puede ser afectada por la volatilización del PbO [5].

Estos materiales también pueden contaminar al final de su vida operativa si se encuentran en ambientes corrosivos [5]. La contaminación con plomo en pequeñas dosis produce dolores de cabeza, náuseas, anemia y pérdida de fertilidad, mientras que la exposición durante largos períodos puede provocar serios problemas neuronales o renales [5-6]. Por ello, desde hace unos pocos años se han comenzado a analizar diferentes alternativas para reducir la necesidad de emplear plomo a partir del desarrollo de una nueva familia de materiales piezoeléctricos que reemplacen a los tradicionales PZT.

Desde hace unos años que se están estudiando materiales cerámicos basados en bismuto con estructuras en capas [7], en titanatos con estructura tipo perovskita ($\text{Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [8], titanatos de bario modificados [9], y también en sistemas conformados por niobatos alcalinos $[(\text{K}_{1-x}, \text{Na}_x)\text{NbO}_3]$ (KNN) [10,11]. Estos últimos, han demostrado tener propiedades piezoeléctricas equivalentes a la de los PZT [12], lo que permite su utilización en la fabricación de transductores y otro tipo de dispositivos electrónicos. Al igual que el PZT los cerámicos KNN presentan una transición de fase morfológica (dos fases ortorrómbicas a 50% K y 50% Na), que incrementa las propiedades de las composiciones cercanas a esta transición. Dicha transformación de fase puede ser fácilmente modificada reemplazando algunos de los cationes A y B de la estructura tipo perovskita (ABO_3), incrementando la temperatura de Curie y aumentando la constante piezoeléctrica [13].

La principal desventaja del KNN es el cuidado que se debe tener con los materiales de partida, la sensibilidad de las propiedades con la composición y el complejo proceso de densificación [14]. Por ello, se encuentran en proceso de análisis varias técnicas tales como prensado en caliente [15] y sinterizado por descarga de plasma [16], con el objetivo de producir cerámicos KNN de alta densidad, con buen control microestructural y buenas propiedades. No obstante, estas técnicas son poco útiles a escala industrial debido a sus altos costos o baja productividad, por lo que es necesario desarrollar nuevos procesos que permitan obtener el material a bajas temperaturas y con altos niveles de densificación. En este sentido, la activación mecanoquímica de los precursores y los métodos de química fina, permiten modificar la morfología de los cristales, reducir las temperaturas de calcinación y dopar

fácilmente al cerámico a fin de incrementar su densificación y propiedades piezoeléctricas [17-19].

El objetivo de este trabajo es analizar diferentes condiciones de procesamiento del $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ que permitan obtener el material con buenas propiedades y libre de fases secundarias. Se implementó el método de activación mecanoquímica de los precursores y posterior reacción en estado sólido. Se analizaron las principales condiciones de procesamiento (tiempo de molienda, temperaturas de calcinación y sinterizado), y se determinaron las propiedades dieléctricas y microestructurales de cada sistema.

MATERIALES Y MÉTODOS

El $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ fue preparado mediante reacción en estado sólido, a partir de K_2CO_3 (Cicarelli 99,99%; Argentina), Na_2CO_3 (Cicarelli 99,99%; Argentina) y Nb_2O_5 (Aldrich 99,8%; USA) siguiendo una relación estequiométrica Na:K:Nb:O de 1/2:1/2:1:3.

A fin de cuantificar la temperatura de sinterizado, en una primera etapa, los precursores de partida fueron molidos durante 2, 4 o 6h en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7, 1000rpm) y medio alcohólico usando recipientes de circonia. Luego, el polvo resultante fue secado a 110°C, tamizado y calcinado a 850 o 900°C durante 2 o 5h.

Se conformaron pastillas de 10 mm de diámetro y 1mm de espesor por prensado uniaxial a 150 MPa, las que fueron sinterizadas a 1050, 1075, 1100, 1125 y 1150°C durante 2h, en atmósfera de aire, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min.

La densidad de las pastillas se determinó mediante el método de Arquímedes. La estructura cristalina y la microestructura de la muestra sinterizada se caracterizaron mediante difracción de Rayos X (Philips PW1830, CuK_{α}) y Microscopía Electrónica de Barrido (JEOL 6460LV), respectivamente. Las muestras para microscopía se pulieron y revelaron térmicamente durante 20min a 50°C por debajo de la temperatura de sinterizado. El comportamiento dieléctrico fue estudiado sobre los discos, con electrodos de plata pintados sobre la superficie, a través de Espectroscopía de Impedancia (Hewlett Packard 4284A) entre 25 Hz y 1 MHz, a 30°C. El espectro Raman fue obtenido usando un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, con un láser de Argón de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VARIABLES DE PROCESAMIENTO

Temperatura de Sinterizado

Este punto analiza el efecto de la temperatura de sinterizado sobre la microestructura y la densidad de muestras obtenidas luego de 6h de mezclado de los precursores, en molino planetario, y posterior calcinación del polvo a 900°C durante 5h. Las muestras fueron sinterizadas de 1050 a 1150°C a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min.

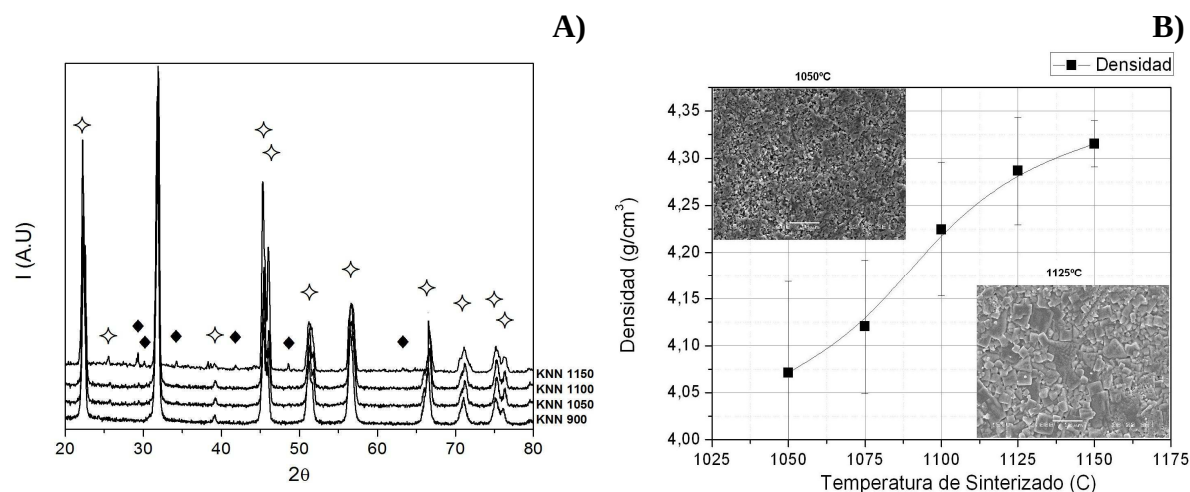


Figura 1. A) Patrón de difracción de Rayos X (DRX) del polvo calcinado a 900°C y de las muestras sinterizadas a 1050, 1100 y 1150°C; **B)** valores de densidad y micrografías de pastillas sinterizadas a 1050 y 1125°C. ◇ KNN [14-18]; ◆ Impurezas (Na_2O_2 , K_2O , K_3NbO_4).

En la Figura 1 se presentan los espectros de difracción de rayos X (A), junto con los valores de densidad y las micrografías de pastillas sinterizadas a 1050 y 1125°C (B). El espectro de DRX indica la presencia mayoritaria de la fase KNN [14-18], sólo las pastillas sinterizadas a 1150°C registran fases secundarias (Na_2O_2 , K_2O , K_3NbO_4 ; JCPDS 15-0068, 23-0493, 23-1345 respectivamente), probablemente debido a la volatilización del Na_2O y K_2O [14]. Cabe destacar que estas impurezas además de deteriorar las propiedades eléctricas, pueden provocar pequeños cambios en la estequiometría y llevar a la formación de fases indeseables que se disuelven fácilmente en presencia de humedad [14].

En la figura 1B se aprecia un incremento de la densidad con la temperatura de sinterizado, hasta alcanzar 4,32g/cm³ para los sistemas sinterizados a 1150°C. Lo que coincide con las micrografías, dado que la muestra sinterizada a 1050°C presenta una microestructura porosa

con pequeños granos de KNN que no llegaron a sinterizar correctamente, mientras que la muestra sinterizada a mayor temperatura presenta granos bien definidos de mayor tamaño y forma ortorrómbica. Por esta razón, se considera que la mejor temperatura de sinterizado es 1125°C, dado que los materiales obtenidos a tal temperatura presentan altas densidades y se encuentran libres de fases secundarias.

Tiempo de molienda y calcinación

Este ítem analiza el efecto del tiempo molienda (2 a 6h) y la temperatura y tiempo de calcinación (850°C por 5h y 900°C por 2 y 5h) sobre la densidad y estructura del KNN. En todos los casos, se empleó una etapa de molienda de 30min, posterior a la calcinación, en un molino planetario y se estableció una temperatura de sinterizado de 1125°C durante 2 horas. Esta segunda molienda facilitó el conformado de pastillas en los sistemas con menor tiempo de molienda inicial (2 o 4h). La Figura 2 presenta los espectros de DRX y Raman de las muestras sinterizadas a 1125°C. En ambas figuras se observa la presencia de una fase KNN pura, sin impurezas o fases secundarias [14-15].

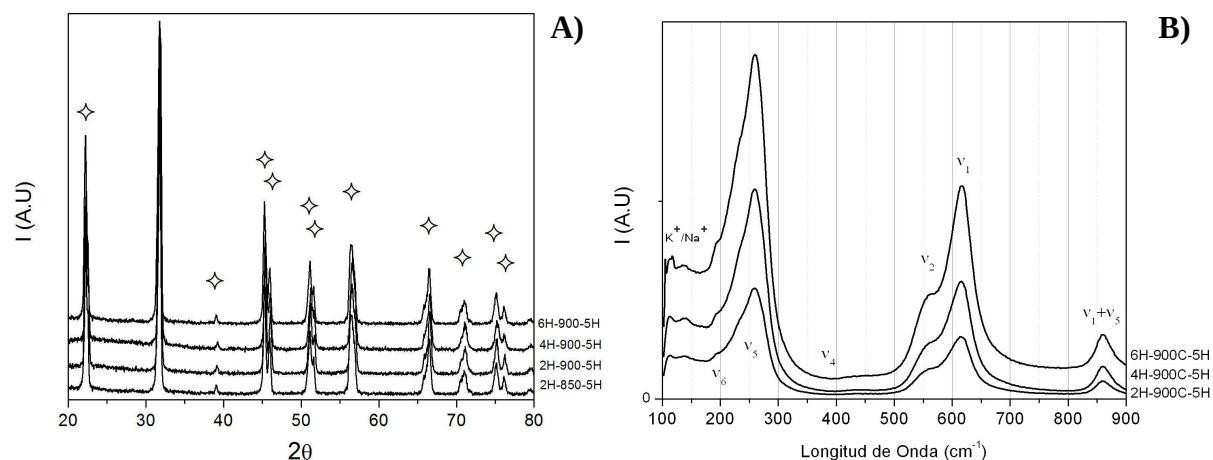


Figura 2. A) Patrón de difracción de Rayos X y B) Espectro Raman de pastillas molidas por 2 a 6h y calcinadas 850 y 900°C durante 5h. ♦ KNN [14-15].

En el espectro Raman los picos de la región entre 0 y 160cm⁻¹ pueden ser asignados, debido a la similitud con los niobatos alcalinos, a los modos de traslación de los cationes K⁺/Na⁺ y la rotación del octaedro NbO₆⁻[20-21]. Los modos de vibración interna del octaedro aparecen en un amplio rango de frecuencias 170 a 900cm⁻¹ y dada la simetría del octaedro (Oh) del grupo NbO₆⁻ es de esperar que estén presentes los modos internos activos (ν₁(A_{1g}), ν₁(E_g), ν₁(F_{2g}));

mientras que probablemente los modos inactivos ($\nu_3(F_{1u})$, $\nu_4(F_{1u})$, $\nu_6(F_{2u})$) pueden ser detectados como dispersiones débiles (Figura 2B).

En la Figura 3 se aprecian las micrografías del polvo en función de las variables de procesamiento. En general, todos los sistemas presentan tamaños de partículas muy pequeñas ($<1\mu\text{m}$), y en algunos casos se observó, a menores magnificaciones, la presencia de partículas de gran tamaño, que no pudieron ser molidas, junto a partículas pequeñas y muy aglomeradas. Este hecho se manifiesta particularmente en las muestras calcinadas a 900°C por 2h y las molidas durante 4h que además revelan una distribución menos homogénea.

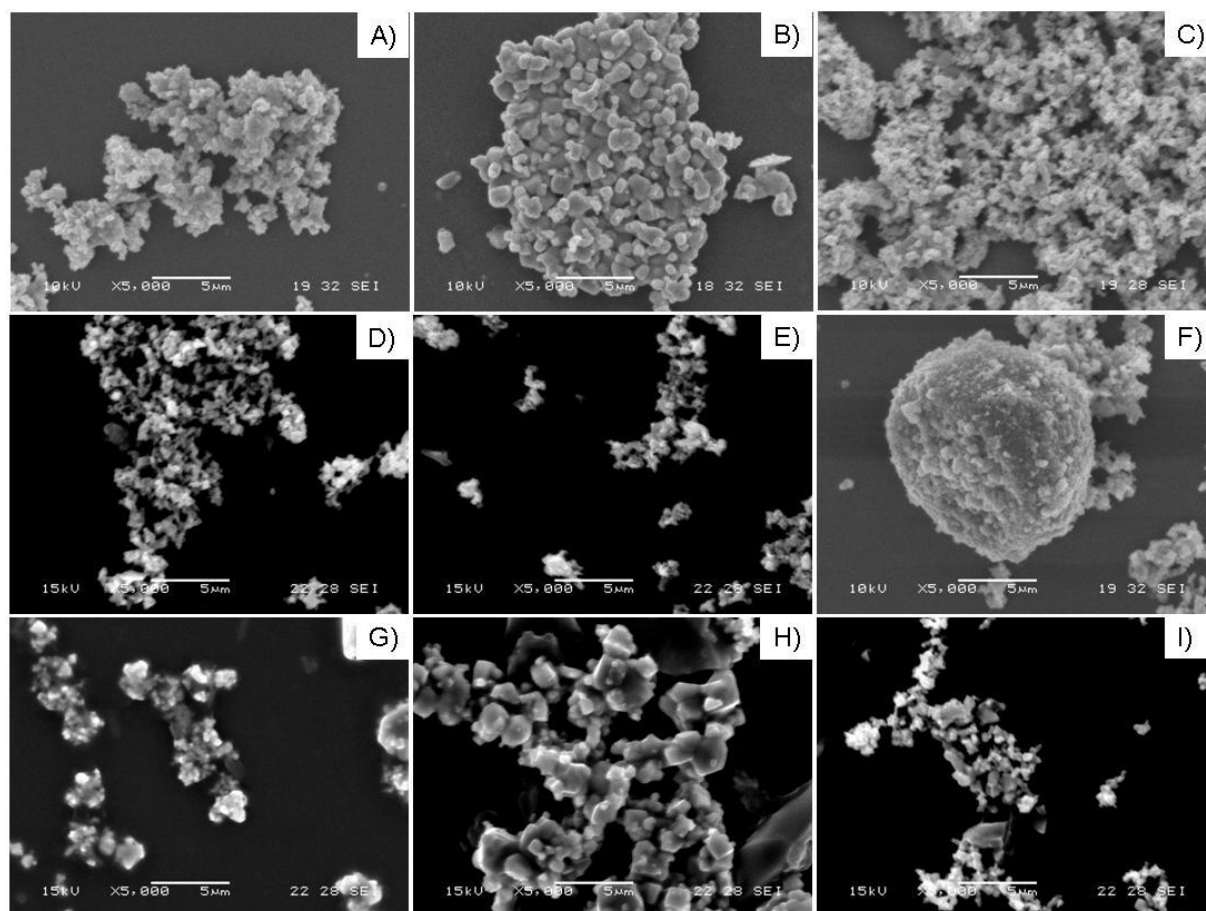


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del polvo obtenido luego de 2 (A, B y C), 4 (D, E y F) y 6h (G, H y I) de molienda de los precursores, calcinados a 850°C por 5h (A, D y G) y 900°C por 2h (B, E y H) y 5h (C, F y I).

Finalmente, en la Tabla 1 se representan los valores de densidad, permitividad real y tangente de pérdidas de estos sistemas. Los materiales calcinados a 900°C durante tiempos cortos presentaron bajos valores de densidad y permitividad, en contraste a los sistemas calcinados a 900°C durante 5h que registraron valores más altos de densidad y constante dieléctrica. Las

pastillas conformadas luego de 6h de molienda y calcinadas a 900°C por 5h registraron los valores de permitividad real y tangente de pérdidas más altos, debido a una mejor distribución de tamaño de partículas y reactividad del polvo (Figura 3I). Cabe destacar que estos especímenes también registraron los más altos valores densidad.

Nombre	Tiemp Mol (h)	Temp Cal (°C)	Tiemp Cal (h)	Densidad (g/cm ³)	ϵ'	$\tan\delta$
KNN-2H-900C-2H	2	900	2	4,32±0,032	820	0,369
KNN-2H-900C-5H	2	900	5	4,34±0,035	1120	0,274
KNN-4H-900C-2H	4	900	2	4,28±0,064	980	0,527
KNN-4H-900C-5H	4	900	5	4,33±0,041	1035	0,096
KNN-6H-850C-5H	6	850	5	4,22±0,037	760	0,057
KNN-6H-900C-2H	6	900	2	4,32±0,038	1145	0,2673
KNN-6H-900C-5H	6	900	5	4,36±0,031	2245	0,4732

Tabla 1. Valores de densidad, permitividad real y tangente de pérdida de muestras obtenidas luego de 2 a 6h de molienda de los precursores, calcinadas a 900°C durante 2 a 5h y sinterizadas a 1125°C (a 30°C y 2500Hz).

Microestructura y propiedades dieléctricas

A fin de obtener información sobre la microestructura se realizaron micrografías de los sistemas conformados luego de 2 a 6h de molienda de los precursores, calcinados a 900°C por 2 y 5h y sinterizados a 1125°C (Figura 4). En general, se observa que el tiempo de calcinación tuvo un efecto importante en la microestructura de las diferentes muestras. En general, todos los sistemas muestran granos pequeños (~1µm) que resultan más finos y definidos a medida que aumenta el tiempo de molienda.

En concordancia a lo expuesto en la Tabla 1, las muestras calcinadas a 900°C por 2h registran estructuras más abiertas y con pequeños granos (<1µm) que no lograron densificar correctamente. Lo que demuestra que los granos de KNN, en estos sistemas y bajo las condiciones de sinterizado, no pudieron crecer suficientemente.

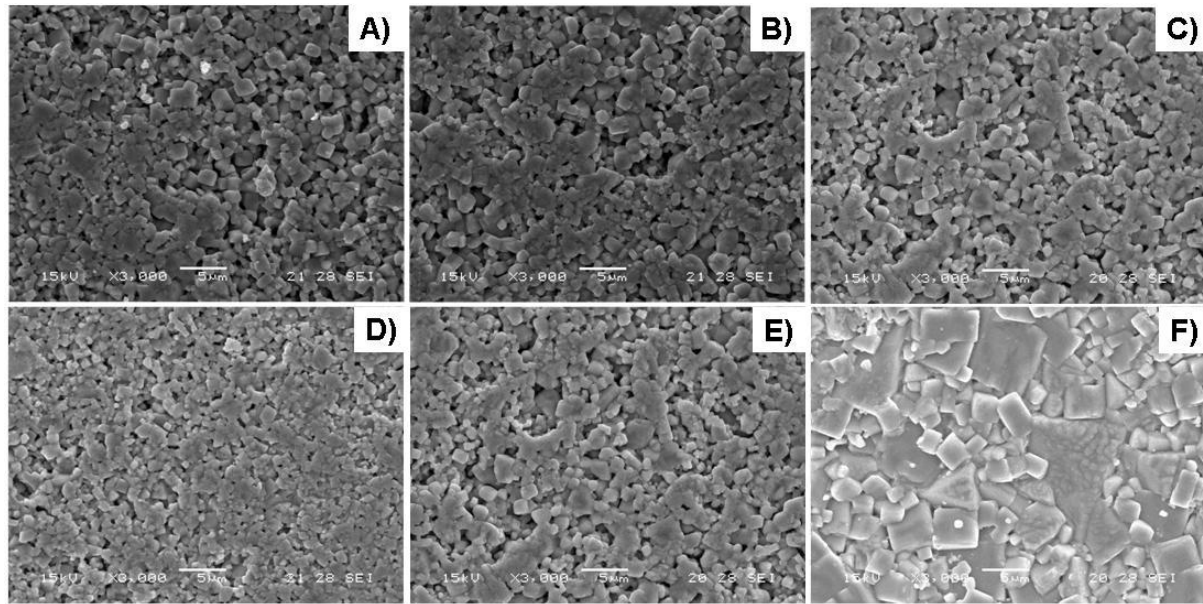


Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pastillas obtenidas luego de 2h (A y B), 4h (C y D) 6h (E y F) de molienda de los precursores, calcinados a 900°C por 2h (A, C y E) y 5h (B, D y F).

Finalmente, en la Figura 5 se aprecian los valores permitividad real y tangente de pérdidas de cada sistemas (a 30°C), incluyendo las muestras conformadas luego de 4h de molienda. Se observa que los valores de permitividad y pérdidas están altamente influenciados por la frecuencia, siendo estos últimos relativamente altos, probablemente debido a efectos de conductividad *dc*. Como era de esperar, los especímenes con mayor porosidad registraron valores de permitividad más bajos (KNN-4H-900C-2H y KNN-6H-850C-5H).

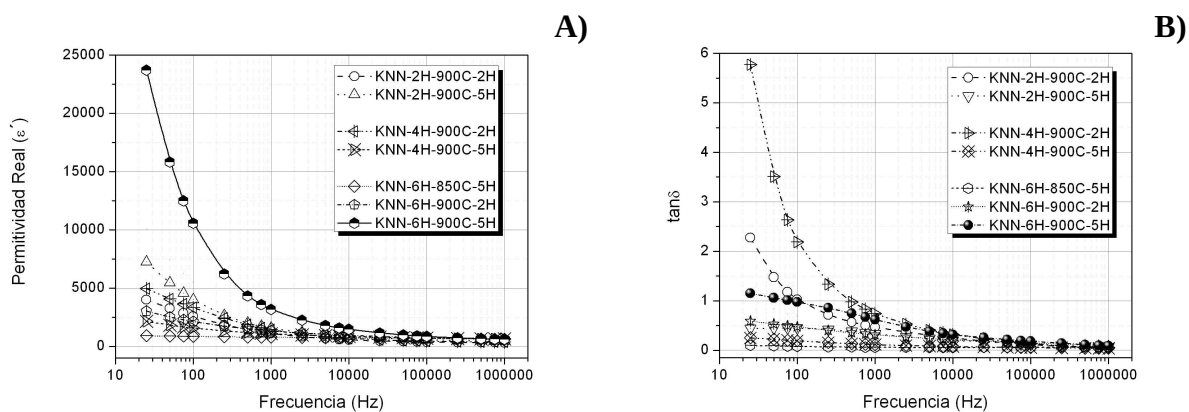


Figura 5. Permitividad Real y tangente de pérdida a 30°C de muestras obtenidas luego de 2 a 6h de molienda, calcinadas a 850 a 900°C durante 2 a 5h y sinterizadas a 1125°C.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede enunciar lo siguiente:

- La reacción en estado sólido previa activación y mezclado de los precursores permitió obtener la fase KNN pura. La temperatura facilitó el proceso de densificación, aunque las temperaturas máximas estuvieron limitadas por la descomposición de los constituyentes.
- La molienda post calcinación facilitó el procesamiento y permitió obtener pastillas luego de 2 y 4h de activación mecanoquímica. Las muestras calcinadas durante 6h a 900°C, luego de la molienda, y sinterizadas a 1125°C durante 2 horas registraron alta densidad y permitividad y buenas características microestructurales. Estas observaciones pueden atribuirse a una buena distribución de partículas que optimizó el empaquetamiento del polvo.
- En general, los especímenes analizados fueron influenciados por la frecuencia, y registraron valores de pérdida dieléctrica relativamente altos, supuestamente a causa de efectos de conductividad *dc*.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico e institucional del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

REFERENCIAS

- [1] CHU B, CHEN D, LI G, YIN Q. Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.22, p. 2115-2121, 2002.
- [2] LI Y., CHEN W., XU Q., ZHOU J., WANG Y., SUN H. Piezoelectric and dielectric properties of CeO_2 -doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Ceram. Int.*, v.33, p. 95-99, 2007.
- [3]+ ALBAREDA A, PEREZ R, GARCIA J, OCHOA D, Comportamiento Intrínseco y Extrínseco de Piezoeléctricos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, v.47, p.245-251, 2008.
- [4] GUO Y, K KAKIMOTO, H OHSATO. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--SrTiO}_3$ ceramics. *Solid State Commun.* v.129, p. 279-284, 2004.
- [5] E RINGGAARD, T WURLITZER. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.25, p 2701-2706, 2005.

- [6] UK HEALTH & SAFETY EXECUTIVE, “Lead and you. A guide to working safely with lead”, www.hse.gov.uk/pubns/indg305.pdf, 2003.
- [7] CHIANG Y-M, FARREY G, SOUKHOJAK A, Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline–bismuth–titanate perovskite family, *Appl. Phys. Lett.* v.73, p. 3683-6389, 1998.
- [8] SHIRATORI Y, MAGRZ A, PITHAN C, Phase transformation of KNaNb_2O_6 induced by size effect, *Chem. Phys. Lett.*, v.391, p. 288-292, 2004.
- [9] PARK S-E, CHUNG S-J. Ferroic Phase Transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ Crystals. *J. Am. Ceram. Soc.* v.79, p.1290-1296, 1996.
- [10] KAKIMOTO K, MASUDA I, OHSATO H. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of KNbO_3 Ceramics Containing Small Amounts of LaFeO_3 . *Jpn. J. Appl. Phys.* v.42, p. 6102-6105, 2003.
- [11] LIN D, XIAO D, ZHU J, YU P, YAN H, LI L. Synthesis and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}]\text{TiO}_3$ ceramics. *Mater. Lett.* v.58, p. 615-618, 2004.
- [12] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, NONOYAMA T, TAKATORI K, HOMMA T, NAGOYA T, NAKAMURA M. Lead-free piezoceramics. *Nature* v.432 (2004), p. 84-87.
- [13] HOLLENSTEIN E, DAMJANOVIC D, SETTER N, Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* v.27, p 4093-4097, 2007.
- [14] RUBIO-MARCOS F, OCHOA P, FERNANDEZ J, Sintering and properties of lead-free $(\text{K},\text{Na},\text{Li})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Sb})\text{O}_3$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, p 4125-4129, 2007.
- [15] Y GUO, K KAKIMOTO, H OHSATO, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiNbO}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* v.85, p.4121–4123, 2004.
- [16] SHUJUN ZHANG, RU XIAO, THOMAS R SHROUT, GUOZHONG ZANG, JINFENG WANG, Characterization of lead free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiSbO}_3$ piezoceramic, *Solid State Commun.*, v. 141, p.675-679, 2007.
- [17] H JACOBSEN, H-J QUENZER, B WAGNER, K ORTNER, T JUNG, Thick PZT layers deposited by gas flow sputtering, *Sensor Actuat.*, v.135, p.23-27, 2007.
- [18] Y GUO, K KAKIMOTO, H OHSATO. Structure and Electrical Properties of Lead-Free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--BaTiO}_3$ Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* v.43, p. 6662-6666, 2004.
- [19] R WANG, R XIE, T SEKIYA, Y SHIMOJO, Y AKIMUNE, N HIROSAKI, M ITOH. Piezoelectric Properties of Spark-Plasma-Sintered $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--PbTiO}_3$ Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.41, p. 7119-7222, 2002.

- [20] Y GUO, H LUO, H XU, X ZHOU, X PAN, Z YIN. Ultra-high piezoelectric response in <110>-oriented polydomain $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals. *Appl. Phys. A Mater.* v.77, p.707-709, 2003.
- [21] Shen Z, Wan W, Tang S, Kouk M. Raman scattering investigations of the antiferroelectric-ferroelectric phase transition of NaNbO_3 . *J. Raman Spectrosc*, v.29, p.379, 1998.

EFFECTS OF PROCESSING CONDITIONS ON PHYSICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$

ABSTRACT

In this work the effects of processing conditions on physical and dielectrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{NbO}_3$ (KNN) obtained by solid state reaction were investigated. The influence of milling time, calcinations temperatures and time, and sintering temperatures were analyzed. The reagents were milled in a planetary miller for 6h and calcined at 900°C during 5h. KNN formation was verified by XRD and Raman spectroscopy. The powder obtained was pressed into disks and sintered at temperatures varying from 1050 to 1150°C for 2h. Samples sintered at 1125°C showed high density values and homogeneous microstructure without secondary phases. Finally, milling time and calcinations conditions were changed. Reagents were milled during 2, 4 or 6h and calcined at 850 or 900°C during 2 or 5h and sintered at 1125°C. In this case, samples calcined at higher temperatures and times showed the best properties.

Keywords: Piezoelectric, processing conditions, $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$