

Respuesta Ferro-Piezoeléctrica de $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ Poroso

S. A. BAROLIN^{1,3*}, M. A. DE LA RUBIA^{2,3}, S. TERNY^{3,4,5}, F. RUBIO-MARCOS², O. DE SANCTIS¹, R. E. ALONSO⁴,
J. F. FERNÁNDEZ LOZANO² Y J. DE FRUTOS³

¹Laboratorio de Materiales Cerámicos, Instituto de Física de Rosario (IFIR-CONICET)

Universidad Nacional de Rosario, Av. 27 de febrero 210 bis, 2000 Rosario, Argentina

²Dpto de Electrocerámica, Itto. Cerámica y Vidrio (CSIC), Kelsen 5, 28040 Madrid, España.

³POEMMA-CEMDATIC.ETSIT-UPM, Avda.Complutense, 30 28040 Madrid, España.

⁴Dpto. de Física, Universidad Nacional de la Plata, C.C. N 67, (1900) La Plata, Argentina.

⁵INQUISUR-Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina

*Autor que recibe la correspondencia: sbarolin@hotmail.com

Polvo de KNL-NTS con estequiometría $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ fue preparado siguiendo el método convencional cerámico de mezcla de carbonatos y óxidos. La síntesis del polvo de KNL-NTS fue llevada a cabo en estado sólido a 700 °C durante 3h. Para obtener muestras cerámicas con diferente porosidad, se llevó a cabo la sinterización de pastillas en un rango de temperaturas entre 1088 y 1125 °C durante 2h en aire. Las muestras fueron caracterizadas estructural y microestructuralmente mediante DRX y MEB, y se determinó el grado y tipo de porosidad mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Se investigó la influencia de la temperatura de sinterización en la porosidad y se evaluó el impacto de la misma en los ciclos de histéresis ferroeléctricos y la respuesta piezoeléctrica de las pastillas. La máxima densificación del material se consigue a 1125 °C y la mejor respuesta ferroeléctrica, en pastillas sinterizadas a 1112 °C. Por su parte, se observó que pastillas fabricadas en un rango de temperaturas inferior (1094-1100 °C) donde la porosidad alcanza valores de hasta 15 % presentan buena respuesta piezo-ferroeléctrica, similar a la encontrada en las pastillas sinterizadas a 1125 °C.

Palabras clave: piezoeléctricos libres de plomo, porosidad, propiedades ferroeléctricas.

Ferroelectric and Piezoelectric Characterization of Porous $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$

KNL-NTS powder with $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ stoichiometry was prepared following the conventional ceramic method of mixing carbonates and oxides. KNL-NTS powder synthesis is carried out in solid state at 700 °C for 3h. To obtain ceramic samples with different porosity the sintering of pellets is carried out in air at different temperatures between 1088 and 1125 °C for 2h. Structural and microstructural characterizations are performed by XRD and SEM and the degree and type of porosity is determined by mercury intrusion porosimetry. The influence of sintering temperature on the porosity and its consequence on both the ferroelectric hysteresis loops and the piezoelectric response was evaluated. The maximum densification is achieved at 1125 °C and the best ferroelectric response is achieved in sintered pellets at 1125 °C. Meanwhile, it was observed that pellets sintered in a lower temperature range (1094-1100 °C) where porosity reaches values up to 15 % have good ferroelectric piezoelectric response, similar to that found in the sintered pellets to 1125 °C.

Keywords: Lead free piezoelectric, porosity, Ferroelectric properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas cerámicos multifuncionales han despertado gran interés en los últimos años destacándose entre estos los materiales con propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas (multiferroicos) [1]. La posibilidad de tener disponibles sensores de doble fuente de excitación y actuadores, multifuncionales, abre un enorme campo de aplicaciones que excede el uso tradicional de las propiedades magnetoeléctricas. Estos materiales también tienen aplicaciones en sistemas de almacenamiento de datos y en dispositivos para spintrónica [2]. Desde el control de la fase magnética por medio de campos eléctricos [3] hasta el control magnético de la polarización ferroeléctrica [4], la magnetoeléctricidad llega a ser un objetivo en la obtención de imanes ferroeléctricos [5] y al mismo

tiempo tratar de explicar las causas de la ferroelectricidad en diferentes materiales con magnetoeléctricidad [4] o la llegada de una nueva era en ciencia de materiales con el renacimiento de los magnetoeléctricos multiferroicos [2,5]. Los sistemas más ampliamente estudiados corresponden a ferritas de Co ($CoFe_2O_4$) o Ni ($NiFe_2O_4$), con PZT, $BaTiO_3$ o $LiTaO_3$ o combinaciones de ambas ferritas y piezoeléctricos [6,7]. El procedimiento para la fabricación del material varía desde multicapas crecidas [8,9] entremezclando ambos materiales o mediante el desarrollo de un sistema de fabricación que permita la coexistencia de las dos fases activas conjuntamente (composite), [10,11]. Una de las formas posibles de conseguir la coexistencia de las propiedades o una propiedad nueva a

TABLA I. DENSIDAD, POROSIDAD, PARÁMETROS DE RED, TETRAGONALIDAD, Y RESPUESTA FERRO-PIEZOELÉCTRICA PARA EL RANGO DE TEMPERATURAS ESTUDIADO.

T [°C]	Densidad [g/cm ³]	Porosidad [%]	a [nm]	Tetragonalidad c/a	P [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	d ₃₃ [pC/N]
1075	4,17	39,8	3,903	1,0105	-	45
1088	4,35	21,7	3,894	1,0116	9	165
1094	4,35	16,3	3,907	1,0127	18	190
1100	4,37	9,6	3,903	1,0132	19	200
1112	4,56	5,7	3,906	1,0134	18	230
1125	4,61	4,8	3,905	1,0132	18	215

través del acoplamiento de las propiedades individuales, es mezclar materiales con dichas propiedades de forma física. Con este fin, planteamos la necesidad de desarrollar matrices porosas de materiales ferroeléctricos para posteriormente tratar de rellenar los huecos con la fase ferro-ferrimagnética. Como material base consideramos el KNL-NTS (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ por tratarse de un material ferroeléctrico libre de plomo [12]. La generación y control de la matriz porosa se consigue controlando por una parte el prensado uniaxial de polvo sintetizado y por otra la temperatura y tiempo de sinterización. Trabajos anteriores indican que la máxima densificación sin pérdida de la estequiometría del cristal por volatilización de los elementos alcalinos se obtiene para una temperatura de sinterización de 1125 °C [13]. Procesos de sinterización a temperaturas menores, dan como resultado un cerámico poroso. A temperaturas menores que 1075 °C el material presenta una densificación muy baja y sus propiedades mecánicas no son adecuadas para aplicaciones en el campo de los piezoeléctricos [13]. Por esto se restringió el estudio de la porosidad a temperaturas de sinterización situadas entre estos 1075 °C y 1125 °C.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un camino de obtención de un cerámico de porosidad controlada pero sin pérdida significativa de sus propiedades piezoeléctricas, capaz de ser impregnado con distintos materiales para mejorar la factibilidad de aplicación del piezoeléctrico o bien combinar/acoplar la propiedad ferroeléctrica de la matriz con las propiedades del material impregnado para obtener un cerámico multifuncional.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis

Se prepararon polvos de KNL-NTS (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ a partir de la mezcla de los diferentes óxidos o carbonatos de cada catión, siendo estas materias primas de partida de alta pureza. Los materiales empleados en la síntesis fueron: Na₂CO₃, Li₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅ y Sb₂O₅. Se pesaron las cantidades necesarias para obtener la composición (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃. Dichos óxidos y carbonatos se mezclaron en molino de atrición durante 3 horas en etanol absoluto con bolas de zircona. La mezcla obtenida fue secada, tamizada con el tamiz más pequeño disponible (63 μm), y calcinada a 700 °C durante 3 horas. El polvo calcinado se sometió a un nuevo proceso de molienda y tamiz para

deshacer posibles aglomeraciones, y se mezcló polvo con (7 %) en peso de una disolución de Paraloid® en acetona (al 20 %) como aglomerante en mortero de ágata para fabricar pastillas de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor mediante prensado uniaxial a 200 MPa (2000 kg/cm²). Estas pastillas se trataron posteriormente a temperaturas nominales de 1075 °C, 1088 °C, 1094 °C, 1100 °C, 1112 °C y 1125 °C durante 2 horas en atmósfera de aire. Sobre ambas caras de las pastillas se depositaron electrodos de Pt por *sputtering* [Bal-Tec SCD 050] y se polarizaron sometiénolas a pulsos de campo eléctrico del orden de 40 kV/cm, a temperatura ambiente.

2.2. Caracterización

El material se caracterizó estructural y microestructuralmente mediante difracción de rayos X, Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con detector rápido (Lynxeye), radiación Cu K α , (configuración $\theta - 2\theta$, $\Delta\theta=0,05^\circ$ con 1 s por paso, $2\theta = 20 - 70^\circ$) y MEB (Hitachi TM-1000), y se determinó el grado y tipo de porosidad mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Así mismo se estimó la densidad de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas mediante el método de inmersión de Arquímedes. Se obtuvieron los ciclos de histéresis ferroeléctrica con un histeresímetro de Radiant Technologies, Inc. modelo RT6000HVS. El rango de voltaje de medida es de 500 a 4000 V. Pastillas con los electrodos de Pt se colocaron entre los terminales del portamuestras del equipo, sumergidos en aceite de silicona. Se realizó un barrido de voltaje a partir de 500 V hasta un valor de campo cercano a 40 kV/cm y se midió el parámetro de respuesta piezoeléctrica d₃₃ con un equipo tipo Berlincourt Meter Quasi Static (YE2730d33 meter).

3. RESULTADOS

Los resultados del análisis de rayos X así como los valores de densidad y respuesta ferro-piezoeléctrica se resumen en la tabla I. La estructura cristalina del KNL-NTS que puede apreciarse en los difractogramas obtenidos es de tipo perovskita, con simetría tetragonal (fig. 1). En trabajos anteriores [13], para muestras de igual composición tratadas durante 1h se ha mostrado la coexistencia de fase tetragonal y ortorrómbica, mientras que para muestras tratadas durante 16 h la única fase presente es tetragonal. En nuestro caso el análisis de DRX muestra una estructura tetragonal como única fase para todas las temperaturas estudiadas. De los difractogramas obtenidos no fue posible deconvolucionar los

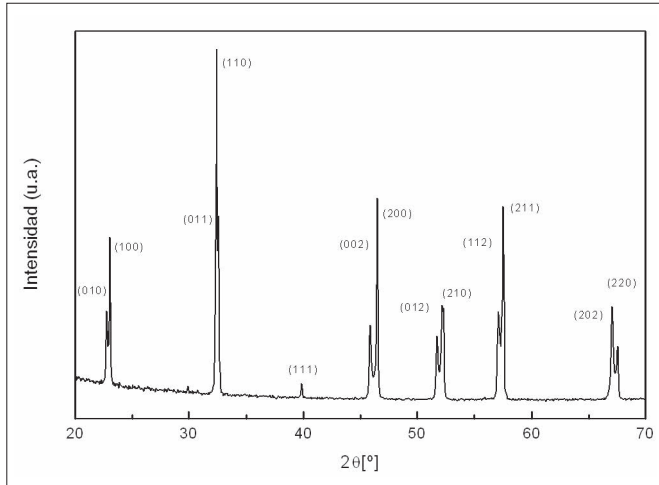


Figura 1. Diffractograma de RX de la muestra de KNL-NTS sinterizada a 1125 °C-2h.

picos indicativos de la existencia de estructura ortorrómbica en las muestras, aunque es probable que se encuentre presente cierta cantidad de esta fase no evidenciada por la técnica de rayos X. Los parámetros de red para todas las temperaturas de tratamiento se encuentran en un rango muy estrecho, lo que indicaría una buena estabilidad del material dentro del rango de temperaturas estudiado. Se observa además que entre 1088 °C y 1094 °C, aumenta la tetragonalidad de la estructura, así como la respuesta piezoeléctrica (d_{33}) de las pastillas, lo cual sugiere una fuerte correlación entre ambas. El análisis por MEB indica que no hay cantidades apreciables de fases secundarias al KNL-NTS y que la microestructura presenta una distribución de tamaño de grano bimodal, de acuerdo a Rubio-Marcos et al. [13]. En la figura 2a,b se muestran las micrografías MEB de las muestra sinterizadas a 1088 y 1112 °C, donde puede apreciarse la significativa diferencia de porosidad (en concordancia con la tabla I) cuando se llevan a cabo pequeñas variaciones en la temperatura de sinterización. Los resultados obtenidos por EDS para distintos puntos de las muestras y en áreas significativas revelan homogeneidad composicional en el material (no mostrados). Se observa que a medida que aumenta la temperatura de sinterización comienza

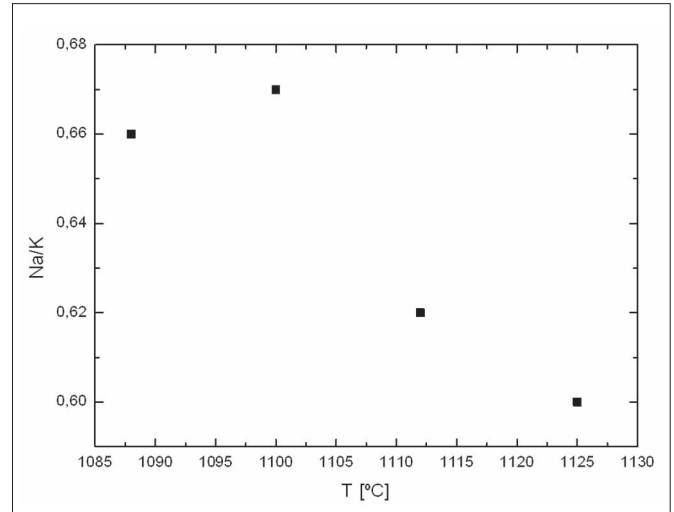


Figura 3. Evolución térmica de la relación de concentraciones de los cationes Na y K.

a perderse K y Na, este último en mayores proporciones, pasando de una relación $Na/K = 0,66$ en promedio para 1088 °C a $Na/K = 0,60$ para 1125 °C (fig. 3). En la tabla I se muestran también los valores estimativos de la densidad, obtenidos por el método de Arquímedes para las muestras de KNL-NTS sinterizadas a diferentes temperaturas durante 2h. Las densidades obtenidas son ligeramente menores a las obtenidas en trabajos anteriores [13] para esta misma composición y siguiendo el mismo procedimiento cerámico. Además, existen discrepancias entre estas densidades y las obtenidas por porosimetría de mercurio, principalmente debido a la absorción de agua durante el procedimiento de aplicación de Arquímedes, ya que el método fue utilizado sin ningún tratamiento previo sobre las muestras. Según estos valores de densidad podemos clasificar las muestras en muy porosas (1075 °C) porosas (1088, 1094 y 1100 °C) y relativamente densas (1112 y 1125 °C) respectivamente. Según estos datos y en concordancia con los datos de porosidad obtenidos por intrusión de mercurio (Fig. 4), la porosidad en las pastillas de KNL-NTS depende fuertemente de la temperatura de sinterización, manteniendo constantes el resto

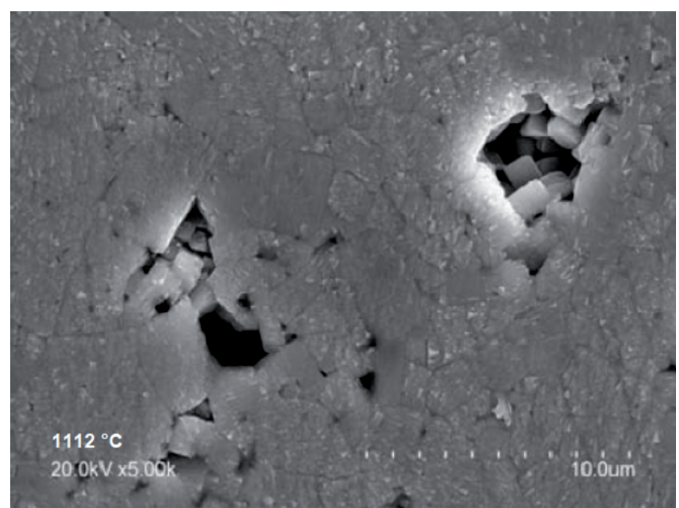
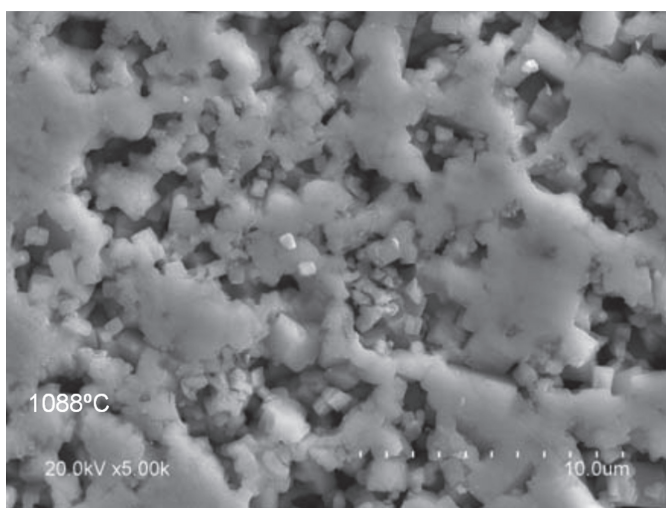


Figura 2. Micrografías MEB de las muestras de KNL-NTS sinterizadas a 1088 °C y 1112 °C -2h.

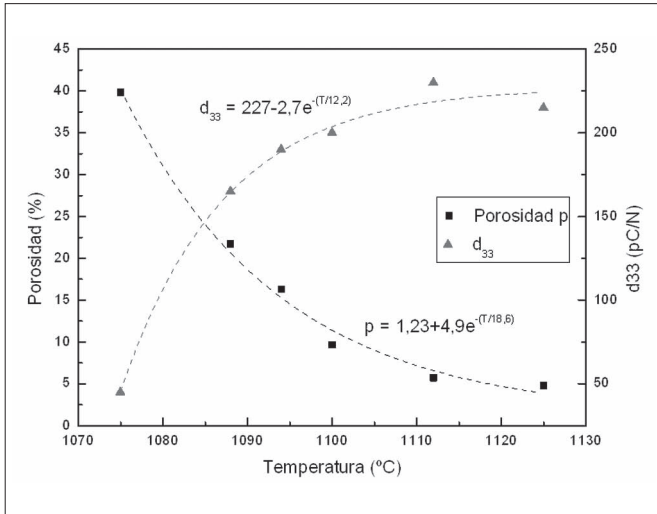


Figura 4. Variación de la porosidad y de la respuesta piezoeléctrica (coeficiente d_{33}) de las muestras de KNL-NTS sinterizadas a diferentes temperaturas.

de los parámetros de síntesis. En dicha figura 4 (porosidad vs temperatura) puede verse que una variación de un 5 % en la temperatura de sinterización involucra un aumento cercano al 40 % en la porosidad. Para las pastillas sinterizadas entre

1075 °C y 1100 °C la porosidad disminuye casi linealmente con la temperatura, mientras que se aproxima asintóticamente desde un 10 % de porosidad a 1100 °C a un 4 % de porosidad a la temperatura de máxima densificación, 1125 °C. Esto resulta en que se debe controlar cuidadosamente la temperatura de sinterización para definir la porosidad que se obtendrá en la muestra final. En correspondencia con el aumento de densificación, se incrementa el coeficiente d_{33} desde 45 pC/N a 230 pC/N (Fig. 4). El valor más alto del coeficiente piezoeléctrico d_{33} fue obtenido para las muestras sinterizadas a 1112 °C, sin embargo, ya a partir de porosidades cercanas al 15 %, se obtienen valores del orden de los 200 pC/N que aumentan ligeramente a medida que disminuye la porosidad (Fig. 4). Correlacionando ambos comportamientos podemos inferir que la dependencia del coeficiente piezoeléctrico d_{33} respecto a la porosidad sigue aceptablemente una relación de tipo cuadrático, de modo que $d_{33}(p) = Ap^2 + Bp + C$, donde p es el porcentaje de porosidad y $A = -0,9$ pC/N, $B = -0,09$ pC/N y $C = 226$ pC/N para porosidades comprendidas entre 0 y 40 %, que fueron las obtenidas en las muestras analizadas en este trabajo. En la Fig. 5 se observa que tanto el ciclo de histéresis ferroeléctrico (P-E a temperatura ambiente) como la respuesta piezoeléctrica de pastillas de KNL-NTS sinterizadas a 1100 y 1112 °C, son similares e incluso mejores a las obtenidas para las pastillas con la máxima densificación, que ocurre a 1125 °C. Los valores de d_{33} y de polarización remanente (P_r)

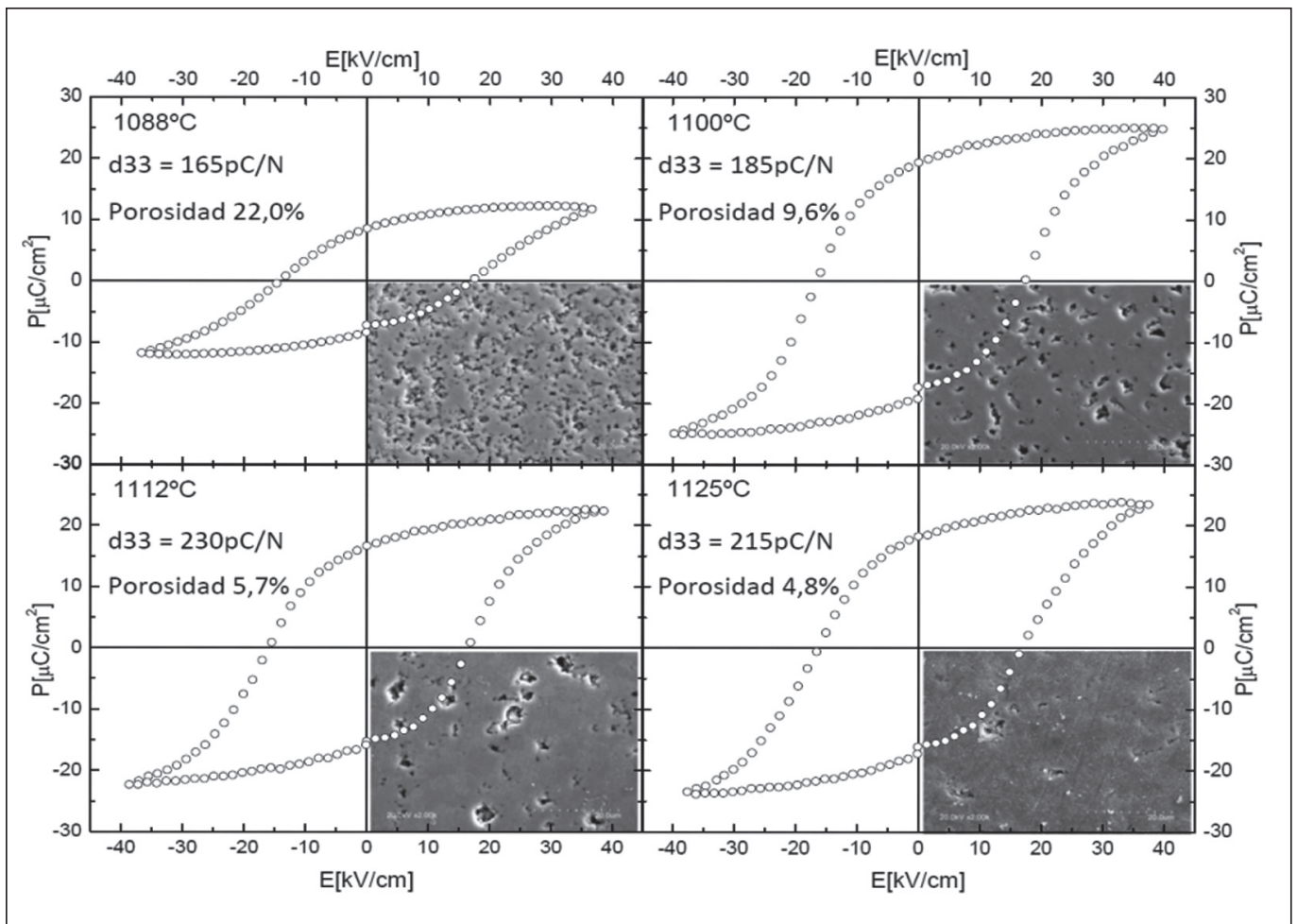


Figura 5. Ciclos de histéresis (P-E) a temperatura ambiente y micrográficas MEB para muestras de KNL-NTS sinterizadas entre 1088 y 1125 °C-2h en aire.

obtenidos son mejores que los obtenidos anteriormente para muestras de KNL-NTS de la misma composición sinterizadas a 1125 °C por 2 y 8h. Del mismo modo estas muestras de $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ presentan valores de d_{33} y polarización remanente (P_r) similares a muestras de KNL-NTS no estequiométrico $(K_{0.38}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_{2.97}$ sinterizados a 1125 °C-8h [13]. Estos valores de d_{33} indican que las muestras preparadas a temperaturas ligeramente inferiores (1100~1112 °C) a la temperatura óptima de 1125 °C presentan una elevada homogeneidad microestructural que se traduce en una buena respuesta ferro y piezoeléctrica. Esto podría explicarse a partir de la existencia de una mayor movilidad de los dominios ferroeléctricos en el material con cierto grado de porosidad, respecto al material con la máxima densificación. En esta figura además se incorporan imágenes de la microestructura ya que el objetivo final de estos materiales es su posterior impregnación con una fase magnética para obtener materiales magnetoelectrónicos.

De acuerdo con los resultados de la caracterización ferro y piezoeléctrica así como de la caracterización microestructural (presencia de una cierta porosidad), la muestra más adecuada para la impregnación de una fase magnética y del subsiguiente estudio de caracterización magnetoelectrónica sería la sinterizada a 1100 °C-2h.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon polvos de KNL-NTS $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ por el método de mezcla de óxidos con el que se fabricaron pastillas mediante prensado uniaxial y posterior tratamiento térmico de sinterización entre 1088 °C y 1125 °C por 2h en aire. Se observó que la porosidad final de las muestras es muy sensible a la temperatura de sinterización de las mismas. Se pudieron fabricar pastillas con porosidad controlada de un 10 % que presentan propiedades piezo-ferroléctricas similares a las encontradas en las pastillas sinterizadas a 1125 °C. De acuerdo con los resultados de la caracterización ferro y piezoeléctrica así como de la caracterización microestructural (presencia de una cierta porosidad), la muestra más adecuada para la posterior impregnación de una fase magnética con el objetivo de preparar materiales

magnetoelectrónicos basados KNL-NTS como ferroeléctrico sería la sinterizada a 1100 °C-2h.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está financiado parcialmente por las becas ARCOIRIS (Erasmus Mundus Action EU) y por los proyectos MAT2010-21088-C03-01/03 (España).

BIBLIOGRAFÍA

1. Eerestein, W.; Mathur, N.D.; Scott J.F. (2006): Multiferroic and magnetic materials. *Nature*, 442, 759-765.
2. Spaldin, N.A.; Fiebig, M.; (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309, 391-392.
3. Lottermoser, T.; Lonkai, T.; Amann, U.; Hohlwein, D.; Ihringer, J.; Fiebig, M. (2004): Magnetic phase control by an electric field. *Nature*, 430, 541-544.
4. Ederer, C.; Spaldin, N.A. (2004): Magnetoelectrics: A new route to magnetic ferroelectrics. *Nature*, 3, 849-851.
5. Fiebig, M. (2005): Topical review: revival of the magnetoelectric effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (8): R123-R152.
6. De Frutos, J.; Matutes-Aquino, J.A.; Cebollada F.; Botello-Zubiato, M.E.; Menendez, E.; Corral-Flores, V.; Jimenez, F.J.; Gonzalez, A.M. (2007): Synthesis and characterization of electroceramics with magnetoelectric properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 27, 3663-3666.
7. Matutes-Aquino, J.A.; Botello-Zubiato, M.E.; Corral-Flores, V.; de Frutos, J. (2006): Magnetoelectric ferrite-barium titanate composites: synthesis and comparative characterization. *Ferroelectrics*, 83, 33-40.
8. Srinivasan, G.; Rasmussen, E.T.; Hayes, R. (2003): Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites: studies on the influence of zinc substitution in ferrites. *Phys. Rev. B.* 67, 014418.
9. Mitoseru, L. (2005): Magnetoelectric phenomena in single-phase and composite systems. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 44 (3): 177-184.
10. Nan C.W.; Liu, L.; Cai, N.; Zhai, J.; Ye, Y.; Lin, Y.H.; Dong, L.J. Xiong, C.X. (2002): A three-phase magnetoelectric composite of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys, and polymer. *Appl. Phys. Lett.* 81, (20): 3831-3833.
11. Ryu, j.; Vazquez-Carazo, A., Uchino, K.; Kim, H.E. (2001): Piezoelectrics and magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/ni-ferrite particulate composites. *J. Electroceram.* 7, 17-24.
12. Saito, Y.; Takao, T.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T. (2004): Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432, 84-87.
13. Rubio-Marcos, F.R.; Ochoa, P.; Fernandez, J.F. (2007): Sintering and properties of lead-free $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 4125-4129.

Recibido: 30/09/2013

Recibida versión corregida: 24/01/2013

Aceptado: 27/01/2013