

CERÁMICOS PIEZOELÉCTRICOS LIBRES DE PLOMO BASADOS EN LOS SISTEMAS $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ y $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

M. S. Castro¹, J. Camargo¹, J. Taub¹, J.F. Fernandez², F. Rubio-Marcos²,
L. A. Ramajo¹,

¹Instituto 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.
lramajo@fi.mdp.edu.ar

²Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV),
Kelsen, 5, 28049, Madrid, España.

Resumen

Los materiales cerámicos basados en circonato-titanato de plomo, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), son muy conocidos por sus excelentes propiedades piezoeléctricas. Si bien, estos materiales se producen generalmente a partir de la técnica de mezcla de óxidos, la cual es relativamente simple y económica, en su formulación se emplea un alto contenido de óxido de plomo (aprox. 70%). Dado que 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 que contienen PZT no pueden ser reciclados, recientemente se han comenzado a investigar diferentes composiciones piezoeléctricas para su reemplazo. En este trabajo, se analizan algunos desarrollos propios en el campo de los materiales piezoeléctricos libres de plomo donde se enfatiza la correlación existente entre las propiedades finales, la microestructura desarrollada y la estructura estabilizada.

Abstract

Lead free piezoelectric ceramics based on $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ y $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ systems. Ceramics based on lead zirconium titanate $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) are well known for their excellent piezoelectric properties. These materials are generally produced by solid reaction technique, which is relatively simple and economical; however their production needs high lead oxide content (approx. 70%). Lead and its compounds are considered toxic and dangerous, due to direct pollution generated by the manufacturing process and machining of the compounds, and the inability to recycle products containing PZT. Therefore, other piezoelectric compositions based on lead free materials have begun investigated. In this paper, some developments in the field of lead-free piezoelectric materials, correlating the structure and microstructure with the properties materials properties are analyzed.

Key words: piezoelectrics; lead free; functional properties.

Introducción

La piezoelectricidad fue descubierta por Pierre y Jacques Curie en 1880 cuando estudiaban el efecto de la presión en la generación de cargas eléctricas en cristales de cuarzo y sales de Rochelle [1]. En efecto, el desarrollo de una carga eléctrica bajo la aplicación de una presión mecánica o viceversa es referido al efecto piezoeléctrico.

Uno de los mayores inconvenientes de los materiales piezoeléctricos de origen natural es su baja piezoelectricidad. Por lo que, recién en 1950 con el desarrollo de los materiales ferroeléctricos basados en PZT y en BaTiO₃ se pudieron desarrollar dispositivos con propiedades dieléctricas y piezoeléctricas elevadas [2,3], permitiendo su utilización en actuadores, sensores, condensadores y otra serie de dispositivos electrónicos y electromecánicos.

En general, las soluciones sólidas basadas en PZT se caracterizan por tener alta sensibilidad, confiabilidad y la capacidad de operar en un amplio intervalo de temperaturas. Si bien, estos materiales se producen generalmente a partir de la técnica de mezcla de óxidos, que es relativamente simple y económica, emplean un alto contenido de óxido de plomo (aprox. 70%) [4]. En la actualidad existe la necesidad de buscar materiales alternativos a los tradicionales PZT, debido a la volatilización del óxido de plomo durante el proceso de sinterización, a la extensa permanencia del plomo en el medio ambiente y a la acumulación de este elemento en los organismos que provoca daños en el sistema neurológico. Por este motivo, el plomo está siendo retirado de los procesos industriales según una normativa publicada por la Unión Europea [5]. En base a estas premisas, en los últimos años la búsqueda de nuevas composiciones libres de plomo se ha focalizado, entre otros, en sistemas basados en niobatos alcalinos y titanatos de bismuto.

Los cerámicos basados en el sistema (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN) son considerados como posible reemplazo de los PZT, dado que presentan una transición de fase morfotrópica que incrementa las propiedades dieléctricas. Sin embargo, las principales desventajas del sistema (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ son la sensibilidad de sus propiedades con la composición y el complejo proceso de densificación [6]. El uso de diversos aditivos, tales como LiSbO₃ (LS), LiTaO₃ (LT), o SrTiO₃ [7-8], constituyen una vía alternativa para incrementar la densificación y sus propiedades piezoeléctricas con métodos tradicionales de sinterizado.

Composiciones basadas en Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) y Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ (BKT) también se encuentran en estudio debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas en el límite de su fase morfotrópica romboédrica-tetragonal. Si bien, el BNT posee buenas propiedades piezoeléctricas, su alto campo coercitivo dificulta su polarización. Por ello, se estudia el uso de ciertos aditivos que disminuyan este campo o el uso de sistemas más complejos que involucren la formación de una solución sólida. Al respecto, el sistema binario BNT-BKT, en estado tetragonal, presenta propiedades piezoeléctricas similares a las de los compuestos ricos en plomo y, por lo tanto, pueden ser considerados como posibles sustitutos [9]. En este contexto, recientes publicaciones han reportado el uso de aditivos diferentes aditivos, tales como Li o Ta, que permitan reducir las temperaturas de sinterizado y potenciar los efectos piezoeléctricos del material [10-11].

Este trabajo tiene como objetivo repasar algunos desarrollos actuales en el campo de los cerámicos piezoeléctricos libres de plomo basados en sistemas Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃ y K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ analizando el efecto de algunos aditivos sobre las propiedades finales y los principales problemas inherentes a su aplicación.

Ferroeléctricos libres de plomo

Las perovskitas tipo ABO_3 (Figura 1), tales como $BaTiO_3$ (BT), $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT), $KNbO_3$, $NaTaO_3$ son materiales piezoeléctricos libres de plomo bastante conocidos. Estos cerámicos tiene constantes relativamente altas en comparación con los piezoeléctricos de origen natural. Sin embargo, sus principales problemas radican en la dificultad para polarizarlos, sinterizarlos o su baja temperatura de Curie [11-12].

Sistemas $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ BNT-BKT

Buhrer fue el primero, en 1962, en preparar y estudiar las fases presentes en el sistema BNT-BKT. Sus estudios revelaron la existencia de una temperatura de despolarización a concentraciones del 20 %mol de $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (BKT). No obstante, recién en 1996 [18] se descubrió que el fenómeno correspondía a una región bifásica central en composiciones conteniendo entre 10 y 30 %mol de BKT. En 1999 Sasaki y colaboradores [19] determinaron que en el sistema 80BNT-20BKT se presenta el límite de la fase morfotrópica entre BNT y BKT. Sin embargo, los mejores valores de constante dieléctrica (ϵ_r) y piezoeléctrica (d_{33}) se registran con 21 %mol de BKT donde las constantes alcanzan valores de 1030 y 46,9 pC/N, respectivamente [19]. Por este motivo, existen controversias sobre la existencia de este límite de la fase morfotrópica, dado otros autores [20] han reportado dicho límite de fase también a 20 y 14 %mol de BKT.

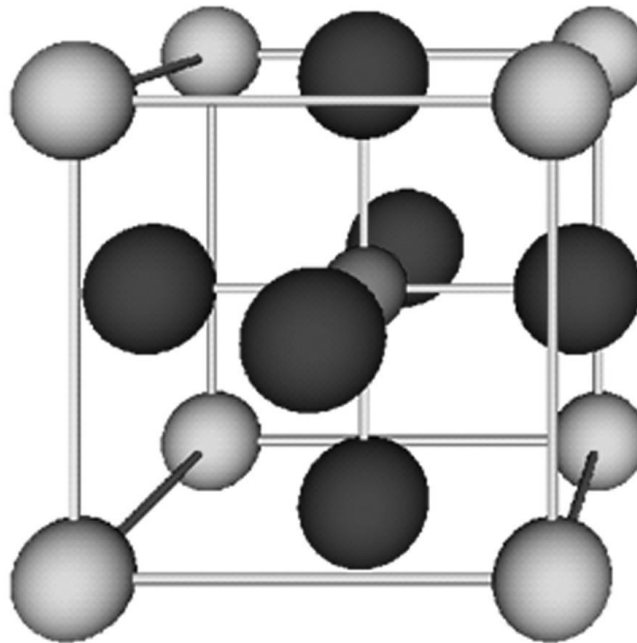


Fig. 1. Celda unidad de la perovskita ABX_3 . Estructura de la perovskita. Las esferas ubicadas en las caras del cubo representan átomos de oxígeno, la esfera central es el pequeño catión B, y las ubicadas en los vértices son los cationes A más voluminosos.

La fabricación de cerámicos con composición 80BNT - 20BKT requiere temperaturas de sinterizado más bajas que las correspondientes al sistema BNT - $BaTiO_3$ debido a la menor temperatura de volatilización y puntos de fusión del BKT. Un estudio del proceso sinterización del BNT - BKT con contenidos del 18 al 22 % en moles de BKT muestra

valores óptimos de d_{33} y polarización remanente para las muestras sinterizadas a 1150 °C [21]. Sin embargo, la mayor densidad relativa de las muestras no siempre se relaciona con las más altas propiedades piezoeléctricas. Otro inconveniente que presentan estos sistemas es la evaporación del bismuto, que se produce a partir de 1130 °C y genera la consecuente formación de fases secundarias. En este sentido, Camargo y colaboradores [14] encontraron que al aumentar la temperatura de sinterizado en sistemas pre-activados mecanoquímicamente se produce una excesiva formación de fases secundarias. La Figura 2 muestra los resultados de espectroscopia Raman Confocal de estas investigaciones relacionadas con el incremento en la formación de fases secundarias ricas en $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$ junto a BNKT en sistemas de BNT-BNKT obtenidos por reacción en estado sólido previa activación mecanoquímica de los precursores por dos horas en molino planetario. Aunque, la fase secundaria es ferroeléctrica y favorece el proceso de densificación y polarización, su presencia no permite obtener constantes piezoeléctricas más elevadas que 100 pC/N.

Sistemas $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$

El sistema basado en niobato de sodio potasio (KNN) es un material ferroeléctrico con una estructura de perovskita compleja, dado que los lugares de los sitios A son compartidos por más de un catión (Na y K). El sistema mixto KNN tiene una estructura ferroeléctrica ortorrómbica de niobato de potasio (KN) que muestra las transiciones de fase similares a las del $BaTiO_3$, pero a temperaturas más altas [22, 23] y niobato de sodio ortorrómbica (NN), que posee un comportamiento antiferroeléctrico [24]. Si bien, Shirane y colaboradores [23] reportaron que los cerámicos de composición KNN poseen un comportamiento ferroeléctrico, ellos no identificaron la transformación de 50/50 de potasio y sodio. Este borde de fase fue recién reportado por Egerton y colaboradores en 1959 [25].

Tabla I. Propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de piezoeléctricos libres de plomo basados en sistemas BNT-BKT y KNN.

Formulación	ϵ_{33}	$\tan\delta$	d_{33} (pC/N)	Ref.
$BaTiO_3$	5444	0,020	66	[13]
$Bi_{0.5}(Na_{0.5}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$	1050	0,040	100	[14]
$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	352	0,130	86	[15]
$(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$	880	0,010	230	[16]
$(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ Con premezclado de los reactivos destinados a ocupar los sitios B	685	0,005	170	[17]

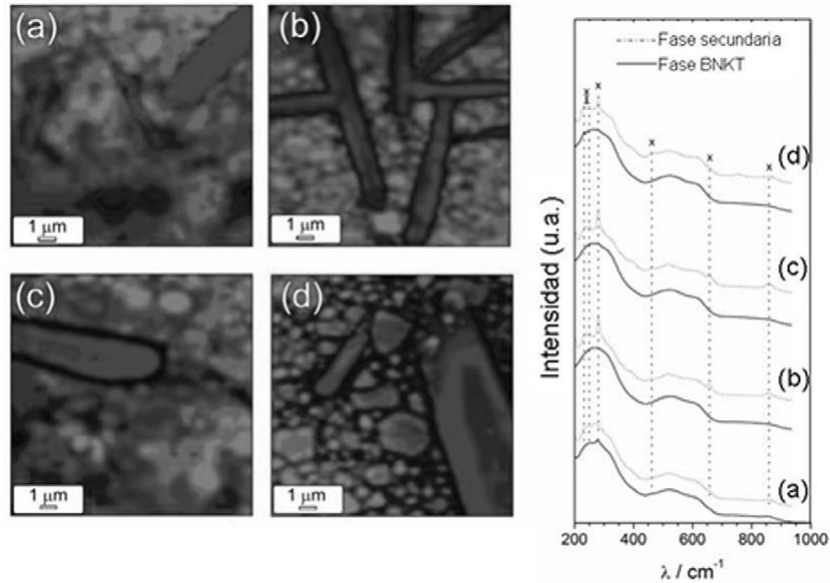


Fig. 2. Espectroscopia de Raman confocal de BNT-BKT sinterizado a diferentes temperaturas (a, 1075°C), (b, 1100°C), (c, 1125°C) y (d, 1150°C). El lado izquierdo de la figura presenta las imágenes de Raman de muestras que exhiben BNT-BKT (fragmentos más pequeños), junto a fase secundaria de base KNT (fragmentos mayores). Las imágenes de Raman se derivan de la suma de la intensidad total del espectro de píxeles de 50 cm⁻¹ a 950 cm⁻¹. El lado derecho de la figura representa el espectro Raman normal del BNT-BKT y fase secundaria, respectivamente.

El sistema $K_xNa_{1-x}NbO_3$ posee varias transiciones de fase inducidas térmicamente y límites de fase morfotrópica (LFM) como se muestra en la Figura 3. A temperatura ambiente, el LFM se encuentra a 17,5; 32,5 y 47,5 %mol de NN. Es interesante notar que presenta transiciones de fase ferroeléctricas a ~200 °C y paraeléctrica a ~400 °C casi independientes de la composición. Sólo pequeñas sustituciones de sodio por potasio en $NaNbO_3$ son suficientes para generar una transición de comportamiento antiferroeléctrico (Región P) a ferroeléctrico (Región Q).

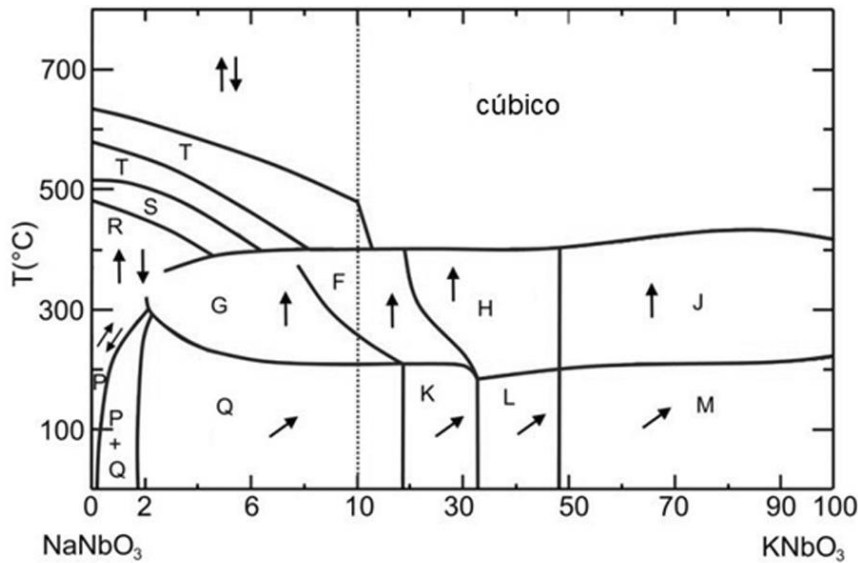


Fig. 3. Diagrama de fases de $K_xNa_{1-x}NbO_3$. Las regiones Q, K y L son monoclinicas, mientras que las M y G son ortorrómbicas; las F, H y J son tetragonales. Por último, la región P es ortorrómbica antiferroeléctrica.
Sistema $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ (KNL-NTS)

Al igual que el sistema BNT-BKT, el KNN es difícil de sinterizar debido a la pérdida de elementos alcalinos durante el tratamiento térmico y a la morfología de sus granos (Figura 4) [26]. Si bien estos cerámicos no presentan una constante piezoeléctrica muy elevada (~ 90 pC/N) [27], ellos pueden ser dopados con diferentes elementos (calcio, bario, zirconio y cobre) para mejorar sus propiedades piezoeléctricas y/o facilitar el sinterizado. Estas modificaciones permiten el empleo de estos materiales en algunas aplicaciones piezoeléctricas, debido a la obtención de una buena relación entre las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas que facilitan la polarización del material.

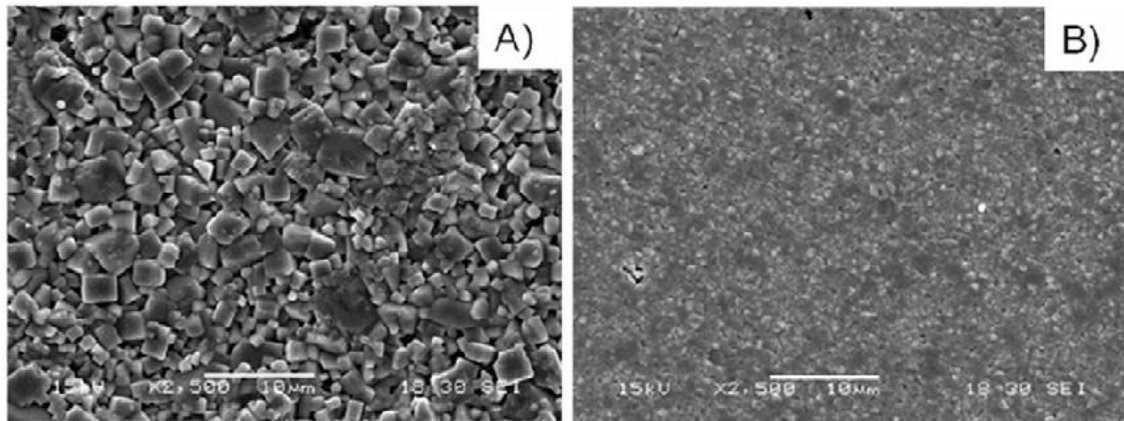


Fig. 4. Micrografías electrónicas de barrido de KNN puro (A) y KNN dopado con 0,5 %mol de ZrO₂ (B).

Saito y colaboradores descubrieron que la incorporación simultánea de aditivos como litio, tantalio y antimonio sobre el límite de la fase morfotrópica (LFM) del sistema KNN incrementa las propiedades piezoeléctricas hasta valores superiores a los 400 pC/N, en sistemas texturados, y 300 pC/N, en sistemas no texturados, mientras reduce la temperatura de Curie (T_C) de 400 a 250 a 280 °C [28].

El efecto de los constituyentes empleados originalmente por Saito y colaboradores [29] puede individualizarse del siguiente modo. El tantalio (Ta) dificulta el crecimiento anormal del grano y disminuye las temperaturas de Curie (T_C) y de transición ortorrómbica-tetragonal (O-T). El litio (Li) disminuye la temperatura de transición O-T hasta temperatura ambiente cuando sustituye al 6 % de los sitios A de las perovskita, mientras que incrementa la T_C y mejora la densificación. Algunas investigaciones reportan que con el agregado de litio es posible alcanzar constantes piezoeléctricas de 300 pC/N y T_C superiores a 350 °C-[29]. El efecto de la adición de LiSbO₃ es similar a la de LiNbO₃, excepto que requiere menos de 1 %mol para cambiar la transición O-T a temperatura ambiente.

Si bien, los resultados de Saito y colaboradores fueron promisorios, al presente, existen discrepancias en cuanto a la composición de la fase morfotrópica (LFM) del sistema KNN con LiTaO₃ (LT) [30]. Además, se han evidenciado otros inconvenientes provenientes del costo del tantalio que impide la aplicación industrial a gran escala, de la pérdida de los elementos alcalinos a la temperatura de sinterizado y de la estabilidad de la temperatura de polarización. Hollenstein y colaboradores [31] mostraron que la realización de ciclos térmicos a través de la transición O-T provoca una reducción en las propiedades finales de hasta el 30 %. Estos problemas pueden incrementarse cuando el contenido de litio llega hasta 6 %mol, debido a una mayor contribución al descenso de la temperatura de la transición de fase [32].

Recientemente, Ramajo y colaboradores [17] reportaron que el pre-mezclado de los reactivos (Nb₂O₅, Ta₂O₅ y Sb₂O₅) que contienen los elementos destinados a ocupar los sitios B

de la perovskita, en formulaciones tipo KNL-NTS, incrementa la temperatura de Curie (ver Figura 5). Contrariamente a lo esperado, este proceso no mejora lo homogeneidad, debido a la segregación del tantalio y a la formación de fases secundarias con estructura de bronce de tungsteno (BT). Sin embargo, esta modificación en el procesamiento permite obtener materiales con aceptables relaciones d_{33}/ϵ_{33} y mayores temperaturas de Curie para aplicaciones en generación de energía (ver Tabla 1).

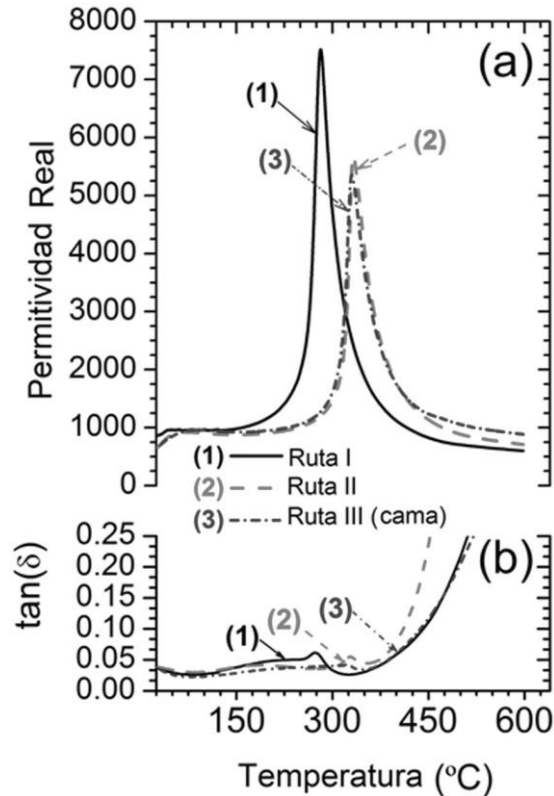


Fig. 5. a) Curvas de permitividad real y **b)** tangente de pérdidas en función de la temperatura de KNL-NTS (a 50 kHz). Las rutas de procesamiento representadas en la figura son las siguientes (I) reacción en estado sólido sin premezclado de precursores; (II) pre-mezclado de los reactivos que contienen los elementos que luego ocupan los sitios B en la perovskita; (III) pre-mezclado de los reactivos que contienen los elementos que luego ocupan los sitios B en la perovskita y sinterizado en cama de polvo KNL-NTS.

Conclusiones

En este trabajo se analizaron diferentes materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en sistemas BNK-BKT y KNN con buenas propiedades dieléctricas y piezoeléctricas como posibles candidatos para sustituir a los tradicionales piezoeléctricos basados en PZT.

Tanto los sistemas basados en perovskitas de titanatos de sodio, potasio y bismuto, como en niobato de sodio y potasio presentan condiciones adecuadas para aplicaciones como actuadores y de alta potencia con valores de constante piezoeléctrica, d_{33} , superiores a 100 pC/N y temperatura de Curie (T_c) superiores a 200 °C. Para aplicaciones relacionadas con la generación de energía, los compuestos pertenecientes al sistema KNL-NTS presentan una buena relación d_{33}/ϵ_{33} y una buena estabilidad de las propiedades.

Finalmente, los desarrollos actuales indican que a fin de sustituir los sistemas basados en la composición PZT, será necesario que se formulen composiciones especiales libres

de plomo para cada aplicación dado que, al presente, no se ha encontrado un material piezoeléctrico libre de plomo que pueda reemplazarlo en todas sus aplicaciones.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires (CIC). Los autores también expresan su agradecimiento al proyecto MICINN (España) MAT2010-21088-C03-01, por su apoyo financiero. Dr. F. Rubio-Marcos también está en deuda con el CSIC por su contrato “Junta de Ampliación de Estudios” (ref. JAEDOC071), el cual está cofinanciado con fondos FEDER.

Referencias

- [1] J. Curie, P. Curie P. *Bulletin de la Societe Mineralogique de France*. **3**:90 (1880).
- [2] B.K.W. Kwok, T. Lee, S.H. Choy, H.L.W. Chan. *Piezoelectric ceramics*, Capítulo 8. Ed. por Ernesto Suaste-Gomez, Sciyo, 2010.
- [3] G.H. Haertling, *Piezoelectric and electro-optic ceramics in ceramic materials for electronics*, 2nd. Edit Marcel Dekker, New York, 1991.
- [4] E. Ringgaard, T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2701 (2005).
- [5] RoHS 2002/95/CE. http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm
- [6] L. Wu, D. Xiao, J. Wu, Y. Sun, D. Lin, J. Zhu, P. Yu, Y. Zhuang, Q. Wei. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 2963 (2008).
- [7] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, G. Zang, J. Wang. *Solid State Commun.* **141**, 675-679 (2007).
- [8] M.S. Kim, D.S. Lee, E.C. Park, S.J. Jeong, J.S. Song. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4121 (2007).
- [9] A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, I.W. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 1367 (2010).
- [10] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan. *Solid State Ionics* **178**, 1930 (2008).
- [11] B. Wang, L. Luo, F. Ni, P. Du, W. Li, H. Chen. *J. Alloys Compd.* **526**, 79 (2012).
- [12] T. Takenaka, H. Nagata. (2005) *J Eur Ceram Soc* **25**, 2693 (2005).
- [13] H. Maiwa, *Advances in Ceramics - Charter 1*. CC BY-NC-SA 3.0 license (2011).
- [14] J. Camargo, L. Ramajo, F. Rubio-Marcos, M. Castro. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **53**, 27 (2014).
- [15] L. Ramajo, R Parra, MA Ramírez, MS Castro, *Bull. Mater. Sci.*, **34**, 1213 (2011).
- [16] L. Ramajo, M.S. Castro, F. Rubio-Marcos, J. Fernandez-Lozano, *J. Mater Sci.: Mater. Electronics*, **24** 3587 (2013).
- [17] L. Ramajo, M.S. Castro, A del Campo, J.F. Fernandez, F. Rubio-Marcos, *J. Eur. Ceram. Soc.*, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.002.
- [18] O. Elkechai, M. Manier, and J. P. Mercurio, *Physica Status Solidi A: Appl Research*, **157**, 499 (1996).
- [19] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys*, **38**, 5564 (1999).
- [20] G. O. Jones, J. Kreisel, and P. A. Thomas, *Powder Diffraction*, **17**, 301 (2002).
- [21] T. Yu, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, *Mater. Lett.*, **61**, 2117 (2007).
- [22] I. Fuyuno, *Nature*, **435**, 1026 (2005).
- [23] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, *Physical Review*, **96**, 581 (1954).
- [24] E. A. Wood, *Acta Crystallographica*, **4**, 353 (1951).
- [25] L. Egerton and D. M. Dillon, *J Am Ceram Soc*, **42**, 438 (1959).

- [26] J. Taub, L. Ramajo, M. S. Castro, *Ceram Inter*, **39**, 3555 (2012).
- [27] L. Ramajo, J. Taub, M.S. Castro, *J. Mater Sci.: Mater. Electronics*, **25** 168 (2014).
- [28] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [29] P. Zhao, B.-P. Zhang, and J.-F. Li, *Applied Physics Letters*, **90**, 242909-3 (2007).
- [30] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein, E. Hollenstein, N. Setter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3485 (2007).
- [31] E. Hollenstein, D. Damjanovic, N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 4093 (2007).
- [32] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys Part 1*, **44**, 6136 (2005).

Manuscrito recibido el 11 de abril de 2014.

Aceptado el 25 de abril de 2014.