

# Modificación estructural del Sistema Piezoelectrico (K<sub>0.44</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.04</sub>)(Nb<sub>0.86</sub>Ta<sub>0.10</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> con plata.

A. Lagunas-Chavarría, Master<sup>1\*</sup>, L. Diaz-Gomez, Master<sup>1</sup>, F. Rubio-Marcos, Doctor<sup>2</sup>, M. G. Navarro-Rojero, Doctor<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CIATEQ A. C., México, \*angel.lagunas@ciateq.edu.mx

<sup>2</sup> Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC; España, fmarcos@icv.csic.es

**Abstract**– Los materiales piezoelectricos son la base de numerosas aplicaciones ingenieriles como sensores, actuadores y transductores. En este trabajo se reportan los resultados de la modificación química con iones de plata en un sistema piezoelectrico, libre de plomo, basado en (K-Na)NbO<sub>3</sub>, la caracterización estructural y su influencia en las propiedades dieléctricas y piezoelectricas son presentados.

**Keywords**–Piezoelectrico, Dopado, Plata, KNN

## I. INTRODUCCIÓN

Los materiales piezoelectricos son la base de sensores, actuadores y transductores. Su principal característica es la generación de un campo eléctrico en presencia de un esfuerzo mecánico externo aplicado. El sistema piezoelectrico basado en el compuesto (Ti-Zr)Pb (PZT) es de los más empleados debido a sus excelentes propiedades, sin embargo, las restricciones medioambientalistas, sugieren la eliminación del plomo en cualquier proceso que involucre el contacto con el ser humano debido a su toxicidad. Un importante esfuerzo se ha dado en la última década buscando una alternativa que permita la sustitución de los dañinos PZT[1]. Entre los sistemas candidatos más promisorios se encuentran aquellos basados en el compuesto (K-Na)Nb (KNN)[2]. El sistema ternario (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub>-LiSbO<sub>3</sub> ( $d_{33}$ =416 pC N<sup>-1</sup>), obtenido mediante conversión topoquímica, mostró propiedades tan elevadas como un sistema PZT ( $d_{33}$ =410 pC N<sup>-1</sup>)[3]. Los sistemas KNN presentan una estructura perovskítica (ABO<sub>3</sub>) y maximizan sus propiedades en la presencia de las fases ortorrómbica y tetragonal. Aunque naturaleza de esta coexistencia de fases no es clara, es atribuida a la formación de una frontera morfotrópica de fases[4].

El desarrollo actual en materiales piezoelectricos involucra la modificación química de los sistemas prominentes, como la variación de los métodos y condiciones de síntesis buscando una mejora en las propiedades de los candidatos[5]. En este contexto, se presentan los resultados de la modificación, mediante dopado químico, realizada al sistema (K<sub>0.44</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.04</sub>)(Nb<sub>0.86</sub>Ta<sub>0.10</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> (KNLNTS) con iones de Plata. Los resultados de la caracterización estructural son correlacionados con las propiedades dieléctricas y piezoelectricas de los cerámicos.

## II. PREPARACIÓN

El compuesto piezoelectrico con la fórmula (K<sub>0.44</sub>Na<sub>0.52</sub>Li<sub>0.04</sub>)(Nb<sub>0.86</sub>Ta<sub>0.10</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> fue sintetizado

mediante el procedimiento convencional de mezcla de óxidos utilizando carbonatos y óxidos como materiales precursores, los cuales, fueron pesados estequiométricamente, mezclados y calcinados a 700°C por 16 horas. El sistema KNLNTS fue modificado con  $x$  porcentaje en peso de plata (donde  $x=0$ ,  $x=0.1$ ,  $x=0.5$ ,  $x=1.0$ ) utilizando AgO. Los polvos cerámicos modificados fueron sinterizados a 1250°C por 16 horas. Las muestras sinterizadas fueron sometidas a una caracterización estructural mediante difracción de rayos X (Siemens D500, K $\alpha$ Cu,  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ). A demás se caracterizó dieléctricamente utilizando un analizador de impedancias de precisión (HP 4294A). La constante piezoelectrica  $d_{33}$  fue medida utilizando un equipo *Berlincourt Piezo-d<sub>33</sub> meter* de *Channel Products Inc*. Para llevar a cabo la caracterización dieléctrica y piezoelectrica, las muestras fueron electrodadas utilizando pintura de plata de alta temperatura curada a 700°C por 20 minutos.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### A. Caracterización estructural.

Los patrones de DRX obtenidos con las muestras a diferentes concentraciones de dopado son mostrados en la figura 1(a). Las composiciones presentan una estructura de tipo perovskita con la presencia de fases ortorrómbica y tetragonal, sin presencia de fases secundarias. Para determinar la evolución estructural del sistema, en la figura 2(b) se hace una ampliación de los picos correspondientes a los planos (200) y (002), que se encuentran en el rango de los 45° a 46°. Para un nivel bajo de dopado ( $x<0.5\%$  en peso) la simetría dominante tiende a ser tetragonal, sin embargo, con mayor concentración de plata, la simetría cristalina evoluciona a ortorrómbica, dicho comportamiento es evidenciado por el ensanchamiento del pico (002).

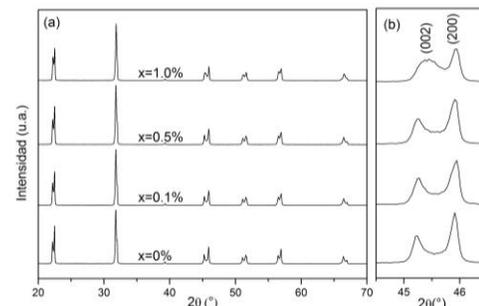


Fig 1. (a) Patrones de DRX del sistema KNLNTS dopado con plata. Los valores de  $x$  corresponden a la concentración de Plata (% en peso) (b) ampliación en el rango de los 44 a 46°

La evolución de los picos en los patrones de DRX puede ser debido a que el diámetro de los iones  $\text{Ag}^{2+}$  es más pequeño (1.15 Å) que de los iones  $\text{K}^+$  (1.64 Å), lo cual genera una distorsión geométrica en la cerámica por sustitución de los iones en las posiciones B de la estructura perovskítica [6]. Además, para la mayor concentración de dopado, los iones  $\text{Ag}^{2+}$  sustituyen a los iones en las posiciones A de la estructura tales como el  $\text{Li}^+$  provocando que la geometría tetragonal se reduzca provocando la aparición de una simetría ortorrómbica.

### B. Caracterización Dieléctrica y Piezoeléctrica

La relación entre la temperatura con la constante dieléctrica (medida a 100 Khz) es mostrada en la figura 2. Las muestras presentan dos transformaciones importantes: la primera ocurre en un rango de temperaturas en el rango de los 26-28°C y corresponde a la transición de fases ortorrómbica-tetragonal ( $T_{O-T}$ ). Esta transformación aumenta con el contenido de elemento dopante sugiriendo la estabilización del polimorfismo de fases debido a la incorporación de los iones  $\text{Ag}^{2+}$  dentro de la matriz perovskítica. La segunda transformación se encuentra en el rango de los 300-350°C y es debida a una evolución de la fase ortorrómbica hacia una fase cubica ( $T_{O-C}$ ). [7]. Este cambio involucra una permutación ferroeléctrica-paraeléctrica. Los resultados muestran una disminución en la  $T_{O-C}$  por la incorporación de los iones plata en la estructura.

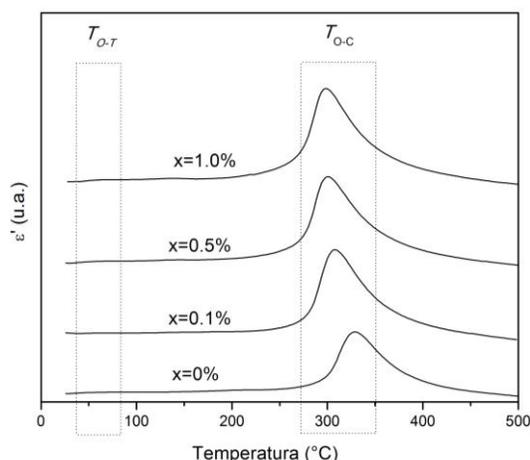


Fig. 2. Medición de la constante piezoeléctrica en función de la temperatura para el sistema KNLNTS modificado con plata.

La medición de la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  es mostrada en la tabla 1. El valor máximo para  $d_{33}$  se presenta con concentraciones de dopante del 0.1%. Este aumento tiene su explicación en diversos factores: i) Un posible aumento en el tamaño de grano cerámico y la densidad debido al proceso de sinterización, influenciado por la presencia de los iones de plata, ii) la inhibición de la formación de fases secundarias, iii) además de un aumento en la capacidad de polarización del material.

TABLA 1  
MEDICIÓN DE LA CONSTANTE PIEZOELÉCTRICA EN FUNCIÓN DEL PORCENTAJE DE DOPADO

% de plata (peso)	0	0.1	0.5	1.0
$d_{33}$ (pC/N)	260	267	262	251

### IV. CONCLUSIONES.

Los resultados de la caracterización estructural y sus relación con las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del sistema  $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$  modificado con plata fueron mostrados. Se puede resaltar un aumento en la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  debido a la estabilización de la fase tetragonal, además, la presencia de los iones  $\text{Ag}^{2+}$  inhiben la formación de fases secundarias.

### V. AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a los directores del Instituto de Cerámica y Vidrio por el apoyo prestado en la realización de las diferentes técnicas de caracterización.

### REFERENCIAS

- [1] P. K. Panda, "Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 19, pp. 5049–5062, 2009.
- [2] R. A. Bucur, I. Badea, A. I. Bucur, and S. Novaconi, "Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of  $\text{GdCoO}_3$  doped  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 630, no. 0, pp. 43–47, 05-May-2015.
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics," *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 84–87, Nov. 2004.
- [4] F. Rubio-Marcos, A. Del Campo, and J. F. Fernández, "Resolution of the ferroelectric domains structure in  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics by confocal Raman microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 18, 2013.
- [5] J.-F. Li, K. Wang, F.-Y. Zhu, L.-Q. Cheng, and F.-Z. Yao, "(K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges," *J. Am. Ceram. Soc.*, p. n/a–n/a, Nov. 2013.
- [6] J. Wu, Y. Wang, D. Xiao, J. Zhu, and Z. Pu, "Effects of Ag content on the phase structure and piezoelectric properties of  $(\text{K}_{0.44-x}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04}\text{Ag}_x)(\text{Nb}_{0.91}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$  lead-free ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 13, AIP Publishing, 2007.
- [7] F. Rubio-Marcos, J. J. Reinosa, X. Vendrell, J. J. Romero, L. Mestres, P. Loret, J. F. Fernández, and P. Marchet, "Structure, microstructure and electrical properties of  $\text{Cu}^{2+}$  doped  $(\text{K},\text{Na},\text{Li})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Sb})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, May 2013.