

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE W_2O_5 SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE CERÁMICOS BASADOS EN $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$

F. Marcos-Rubio¹, J. Fernandez-Lozano¹, A. Campo-Garcia¹, M.S. Castro², L. Ramajo²

¹Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
Campus de la UAM, c/ Kelsen 5, Madrid.

²Instituto 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.
e-mail: iramajo@fi.mdp.edu.ar

Introducción

Los cerámicos de zirconato-titanato de plomo ($Pb(Zr,Ti)O_3$ -PZT) son los materiales piezoeléctricos más utilizados para aplicaciones tales como actuadores, sensores, transductores o vibradores [1-2]. No obstante, dado que este material posee altos contenidos de plomo desde hace varios años se están investigando diferentes alternativas para sustituirlo. En este sentido, Saito y col. [3] observaron que los sistemas $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiTaO_3$ - $LiSbO_3$ poseen propiedades piezoeléctricas comparables a las de los sistemas PZT. A la luz de estos resultados se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar nuevos materiales piezoeléctricos libres de plomo.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de diferentes concentraciones de W_2O_5 sobre las propiedades de los cerámicos basados en $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ (KNL-NTS). A tal fin se implementó el método de activación mecanoquímica de los precursores con posterior reacción en estado sólido para la obtención del material. En la formulación se tuvo en cuenta la sustitución del aditivo en posiciones B de forma $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86-x}Ta_{0.1-x}Sb_{0.04-x})W_{5/6x}O_3$.

Experimental

El material fue preparado mediante la reacción en estado sólido de Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 y Nb_2O_5 , Ta_2O_5 y Sb_2O_5 . Los precursores de partida fueron molidos durante 3h en un molino de alta energía modelo y medio alcohólico usando recipientes plásticos y bolas de circonia. Para completar la reacción se realizó un tratamiento térmico a $700^\circ C$ durante 90min con velocidad de calentamiento de $1^\circ C/min$ en atmósfera de aire.

Se conformaron pastillas de 10mm de diámetro y 1mm de espesor por prensado uniaxial a 100 MPa, las que fueron sinterizadas a $1125^\circ C$ durante 2h, en atmósfera de aire, con velocidad de calentamiento y enfriamiento de $3^\circ C/min$, previa meseta a $700^\circ C$ durante 2h.

La densidad de las pastillas se determinó mediante el método de Arquímedes. La caracterización estructural y microestructural se realizó mediante difracción de rayos x (DRX), espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM). Previo a la caracterización eléctrica, se pintaron electrodos de plata sobre las superficies planas. El comportamiento dieléctrico fue estudiado mediante Espectroscopía de Impedancia entre 100 Hz y 10 MHz, y temperaturas de 30 a $600^\circ C$.

Finalmente, los ciclos de histéresis (polarización vs campo eléctrico), fueron obtenidos a temperatura ambiente, en un baño de silicona, aplicando un campo eléctrico de 30KV/cm y la constante piezoeléctrica (d_{33}) se determinó, sobre las muestras polarizadas a 30KV/cm.

Resultados

En la figura 1 se aprecian los espectros de difracción de rayos X de las muestras de KNL-NTS puro y con el agregado de diferentes proporciones de W_2O_5 . Se puede observar en la figura a que a medida que aumenta la concentración de aditivo aumenta el contenido de fases secundarias. Estas fases corresponden a $K_3LiNb_6O_{17}$ (JCPDS 36-0533), con estructura compatible con el KNL-NTS y del tipo bronce de tungsteno (TTB). Por otra parte, en la figura 1.B se registró un incremento en el grado de tetragonalidad de la estructura a medida que aumenta la cantidad de dopante [4].

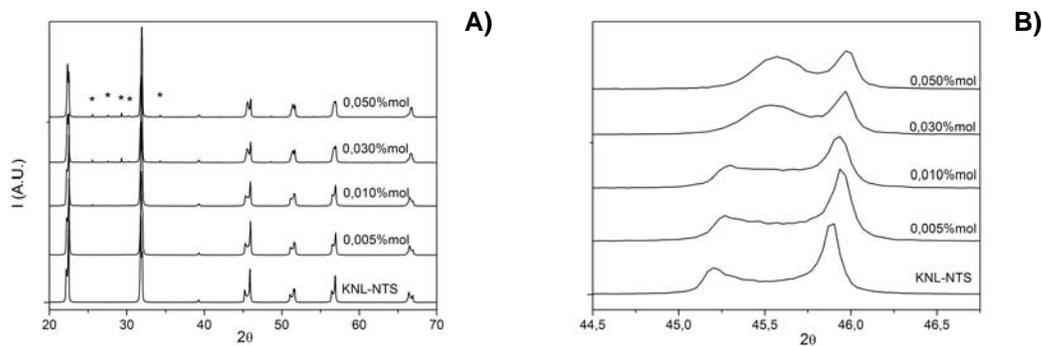


Figura 1. Espectros de DRX de muestras de KNL-NTS puro y con el agregado de W_2O_5 . (*) Picos correspondientes a fases secundarias de composición $K_3LiNb_6O_{17}$ (JCPDS 36-0533).

A fin de obtener mayor información sobre la estructura, se realizó un análisis mediante espectroscopía Raman de todos los sistemas (ver figura 2). En la gráfica se observan cuatro bandas de vibración principales asociadas al octaedro NbO_6 . Éstas se localizan a aproximadamente 250 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 615 cm^{-1} y 860 cm^{-1} y se las identifica como ν_5 , ν_2 , ν_1 y $\nu_1+\nu_5$. El modo de vibración de especial interés es el $A_{1g}(\nu_1)$ por ser el modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro [5].

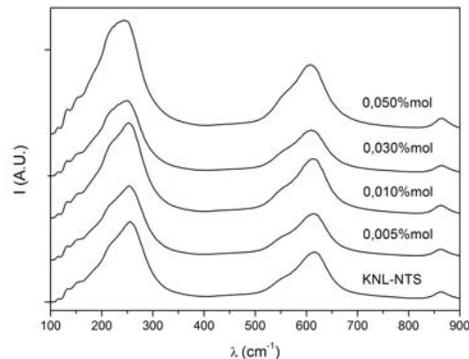


Figura 2. Espectros obtenidos mediante espectroscopía Raman para KNL-NTS puro y dopado con W_2O_5 en función de la concentración de aditivo (0 a 0,05%mol).

Finalmente, en la tabla 1 se pueden observar los valores de densidad y propiedades eléctricas y piezoeléctricas de estos sistemas. Se puede inferir que bajas concentraciones de dopante (<0,03%mol), produjeron un aumento de la densidad, aunque sin mejorar las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas. Altas cantidades de aditivo no lograron reducir la porosidad y registraron inferiores valores de permitividad y constante piezoeléctrica.

Sistema	δ (g/cm ³)	ϵ_{33} (10KHz)	tan(δ)	d ₃₃
KNL-NTS	4,41±0,024	880	0,007	230
W ₂ O ₅ 0,005	4,53±0,043	861	0,025	195
W ₂ O ₅ 0,010	4,50±0,022	664	0,037	180
W ₂ O ₅ 0,030	4,28±0,028	566	0,059	140
W ₂ O ₅ 0,050	4,26±0,037	529	0,062	95

Tabla 1. Valores de densidad (δ), propiedades dieléctricas (ϵ_{33} y tan(δ)) y piezoeléctricas (d₃₃) de KNL-NTS puro y dopado con W₂O₅.

Conclusiones

- A partir de los resultados obtenidos podemos llegar a las siguientes conclusiones:
- Fue posible incorporar pequeñas cantidades de W a la red de KNL-NTS. El dopante modificó la estructura del material, aumentando el porcentaje de fase tetragonal.
 - Bajas concentraciones de dopante permitieron incrementar la densidad de los cerámicos de KNL-NTS, aunque esta mejora no se reflejó en las propiedades dieléctricas o piezoeléctricas.

Referencias

- [1] Alkoy E M, Papila M, "Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics", *Ceram. Int.*, **36** (2010) 1921-1927.
- [2] Y. Li, J. Wang, R. Liao, D. Huang, X. Jiang, "Synthesis and piezoelectric properties of K_xNa_{1-x}NbO₃ ceramic by molten salt method", *J Alloys Compd*, **496** (2010) 282–286.
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics", *Nature*, **432**, 84-7 (2004).
- [4] Rubio-Marcos F., "Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃:relación entre la estructura y las propiedades eléctricas", Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Tesis Doctoral 2009.
- [5] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, T. Merle-Méjean, J.F. Fernandez, "Role of sintering time, crystalline phases and symmetry in the piezoelectric properties of lead-free KNN-modified ceramics", *Mat. Chem. Phys.*, **123** (2010) 91-97.