

# OBTENCIÓN DE PELÍCULAS Y POLVOS FERROELÉCTRICOS LIBRES DE PLOMO

## PREPARATION OF FERROELECTRICS LEAD FREE FILMS AND POWDERS

A. Fernández Solarte, N. Pellegrini and O de Sanctis

Laboratorio de Materiales Cerámicos - Universidad Nacional de Rosario - IFIR - CONICET  
Av. Pellegrini 250 - Rosario (S2000BTP)- Argentina  
e-mail:pellegrini@fceia.unr.edu.ar

La utilización de cerámicos libres de plomo, para la fabricación de partes electrónicas, se ve favorecida sobre los cerámicos basados en plomo debido a los altos niveles de toxicidad de estos últimos. El reemplazo de estos componentes se ha convertido en un desafío tecnológico muy importante para lograr cumplir con parámetros de producción no contaminante y con las mismas o mejores propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas, etc. En este trabajo se estudian composiciones libres de plomo para la generación de películas cerámicas con propiedades piezoeléctricas en la familia de composiciones:  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$  (NKN) sobre wafers de  $Si/SiO_2/TiO_x/Pt$  utilizando una técnica de sol-gel modificada o CSD (chemical solution deposition), a partir de una solución de precursores principalmente metalorgánicos. Para la deposición se utiliza la técnica de spin-coating con control de atmósfera. Se estudia la influencia de distintos tratamientos térmicos en la cristalización final de las muestras y su relación con las propiedades de las mismas. Las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas y polvos de similares composiciones son: UV-Vis, DRX, AFM, DTA-TG.

Palabras Claves: piezoelectricidad, libre de plomo, películas.

The use of lead-free ceramics for the manufacture of electronic devices is favoured on the lead-based ceramics due to high levels of toxicity of the latter. The replacement of these components has become a major technological challenge to achieve compliance with clean production parameters and with the same or better ferroelectric properties, piezoelectric, etc. In this work lead free compositions are studied for the production of ceramic films with piezoelectric properties in the follow compositions family:  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$  (NKN) over  $Si/SiO_2/TiO_x/Pt$  wafers by a modified sol-gel technique or CSD (chemical solution deposition), from metalorganic precursors in solution. The spin-coating technique was used as a deposition method under controlled atmosphere. The influence of different heat treatments in the final crystallization of the samples and its relation to the properties of them is studied. The techniques used to the characterization of films and powders with similar composition are: UV-Vis, DRX, AFM, DTA-TG.

Key Word: piezoelectricity, lead free, films.

### I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la demanda de cerámicos libres de plomo se ve impulsada por requerimientos ecológicos debido a los altos niveles de toxicidad del plomo, lo que crea un problema para la industria de dispositivos piezoeléctricos (sensores, dispositivos electromecánicos, etc.) fundamentalmente en materiales con composiciones de PZT ( $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ) y PMN-PT ( $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_y[PbTiO_3]_{1-y}$ ). Por lo tanto la búsqueda de materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos libres de plomo pasa a tener una mayor importancia en la agenda científico-tecnológica. El principal desafío está en la sustitución del PZT y PMN-PT en sus funciones como materiales transductores, actuadores y sensores (piezoeléctricos). Por lo tanto en este trabajo presentamos la factibilidad de utilizar las soluciones sólidas de la familia de las perovskitas ortorrómbicas

$(K_xNa_{1-x})NbO_3$  (NKN) en composiciones próximas a los bordes de fase morfotrópicos como materiales libres de plomo con el objeto de reemplazar las funciones que hoy cumplen el PZT o el PMN-PT en la fabricación de dispositivos electromecánicos<sup>(1-4)</sup>. Particularmente presentamos la preparación y caracterización de películas cerámicas depositadas sobre wafers de  $Si/SiO_2/TiO_x/Pt$  utilizando una técnica de sol-gel modificada o CSD (chemical solution deposition), a partir de una solución de precursores principalmente metalorgánicos. Debido a la conocida volatilidad de los cationes alcalinos durante los procesos de síntesis, se buscará el porcentaje adecuado de exceso de estos cationes para obtener la composición final proyectada<sup>(5,6)</sup>.

## II. MÉTODOS

### Preparación de las películas

La obtención de soluciones precursoras de NKN,  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x\text{NbO}_3$ , se llevó a cabo mediante el uso de alcóxidos de Na, K y Nb. Se empleó 3-hidroxibutanona (Acetoin) como agente quelante y etanol como solvente. Todos los precursores utilizados fueron de calidad pro-análisis y sin tratamiento posterior.

La composición estequiométrica que se estudio de la familia NKN fue:  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ . Inicialmente se preparó una solución de etóxido de Nb ( $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$  99,95 % - Aldrich) en etanol y acetoin con una relación  $[\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]/[\text{acetoin}] = 1/4$ . Por otro lado se preparó una solución de etóxido de K ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$ ; 24 % P/P en etanol, Aldrich) y etóxido de Na ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  21% P/P en etanol – Aldrich) en etanol. Luego a esta solución y bajo continua agitación se agregó la solución de Nb, dejándose agitar por 3 hs más llevando la solución final a una concentración 0.125 M en NKN. Debido a la reactividad de los alcóxidos empleados se trabajó mayoritariamente bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Finalmente se adicionó una cantidad de agua tal que  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{NKN}] = 2$ .

Las soluciones precursoras se depositaron sobre distintos sustratos: vidrio de  $\text{SiO}_2$  (cuarzo), wafers de Si cristalino (100) y wafers de  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_x/\text{Pt}$ . El método de deposición fue *spin-coating* (a 3000 rpm durante 30 segundos) en un proceso multicapas dentro de una campana de aire limpio (clean bench) y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Cada monocapa fue tratada térmicamente a 200 °C durante 7 minutos, luego se trataron a 400 °C durante 10 minutos y por último a la temperatura final elegida para la sinterización y cristalización de las capas (600 °C a 800°C) durante 10 minutos y todo en atmósfera de aire.

### Caracterización:

Para la caracterización óptica de las películas obtenidas sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ , y con el objeto de determinar sus espesores, se realizaron espectros UV-visible con un espectrofotómetro JASCO Modelo V-530 UV/VIS operando en modo de transmitancia. Se tomaron imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) utilizando el modo contacto a temperatura ambiente y atmósfera normal con punta de SiN con el objetivo de ver la topografía, determinar tamaños de grano y medir los espesores de las mismas.

Para determinar la estructura cristalina de las películas se usó un difractor de rayos X marca X'Pert Phillips Pro MPD trabajando a bajo ángulo (GIXRD "grazing incidence",  $\omega=2^\circ$ ) con radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  (1.5405 Å), un monocromador de grafito y lente de rayos X. El paso usado fue de  $2\theta = 0.02^\circ$  y a 1s/paso.

Para estudiar el comportamiento térmico de polvos preparados a partir de las soluciones precursoras se hicieron análisis de DTA (análisis térmico diferencial) y de TG (termogravimetría) mediante un equipo Shimadzu modelo DTG-60/60H con una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de las películas en función de variar el contenido de los componentes alcalinos (Na y K) se fabricaron películas con distintos excesos de los mismos dada la conocida volatilidad de los alcalinos al momento de los tratamientos térmicos. Las composiciones estudiadas son las que se muestran en la **Tabla 1**:

Tabla 1: Composiciones de las muestras

Muestra	Exceso de Na (%)	Exceso de K (%)
NKN	0	0
NK15N	0	15
N10KN	10	0
N20KN	20	0

Para determinar el espesor de las películas se emplearon de forma comparativa una técnica interferométrica de película delgada a través del método de Swanepoel<sup>(7)</sup> y de AFM mediante la fabricación de un escalón en las películas depositadas sobre Si.

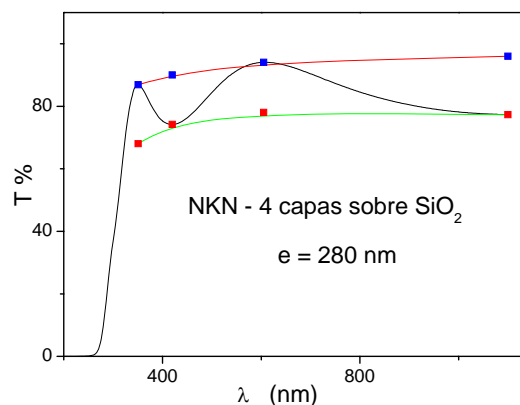


Figura 1. Espectroscopía UV-Vis de recubrimiento de 4 capas s/  $\text{SiO}_2$  composición NKN

En la Figura 1 se muestra el espectro UV-Vis de una muestra NKN de 4 capas depositadas sobre vidrio de  $\text{SiO}_2$  donde se observan bandas de interferencia por película delgada a partir de las cuales fue determinado el espesor de la película que se indica en la figura ( $280\pm 30\text{nm}$ ). Comparativamente en la Figura 2 se muestra el perfil topográfico determinado por AFM de una película monocapa de similar composición en donde se

observa que el mismo es aproximadamente cuatro veces menor ( $80 \pm 10$  nm) que el determinado por interferometría para la película de cuatro capas. Por lo tanto a partir de estos resultados verificamos la validez de ambos métodos para la determinación del espesor por alguno de ellos.

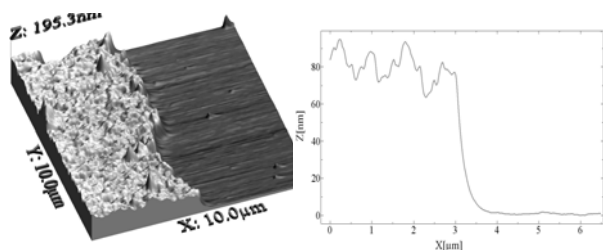


Figura 2. Imagen topográfica AFM y perfil de escalón de recubrimiento NKN monocapa s/ Si sinterizada a 600°C para determinación del espesor.

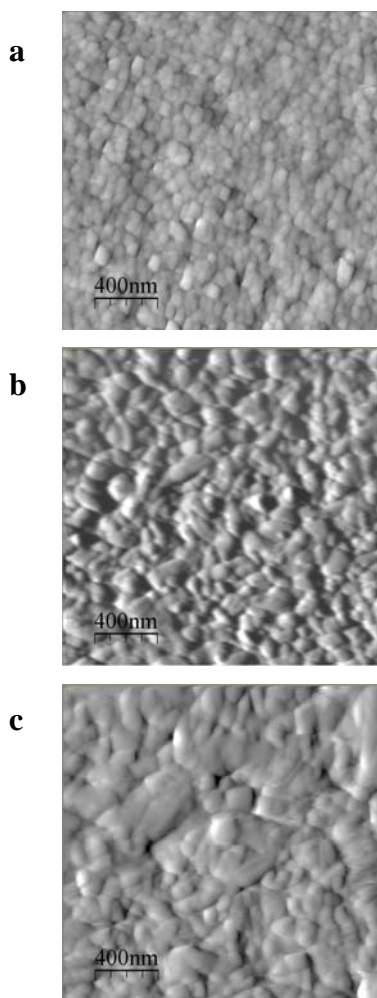


Figura 3: Imágenes AFM de la topografía de muestras (a) NKN, (b) N10KN y (c) N20KN depositadas sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub>/TiOx/Pt a la temperatura de sinterización de 600°C.

Las diferencias observadas son atribuidas a pequeños cambios en las características reológicas de

la solución y/o variaciones en la velocidad del spinning que arrojarían diferencias en los espesores de cada capa depositada por el método multicapa.

En la Figura 3 se muestra la evolución de la topografía de muestras de composición NKN, N10KN Y N20KN depositadas sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub>/TiOx/Pt a la temperatura de sinterización de 600°C. Se observa que a la temperatura de 600°C ya se presenta formación de granos cristalinos para las 3 composiciones, y que el tamaño de los mismos aumenta con el exceso de sodio, desde unos 75 nm hasta 170 nm aproximadamente.

En la Figura 4 se muestra la evolución de la topografía de los granos por AFM para una muestra N10KN tratada a 600°C, 700°C y 800°C, en donde se observa un leve crecimiento del tamaño de grano desde unos 85 nm hasta 140 nm. Este comportamiento se repite para el resto de las composiciones estudiadas (no mostrado aquí).

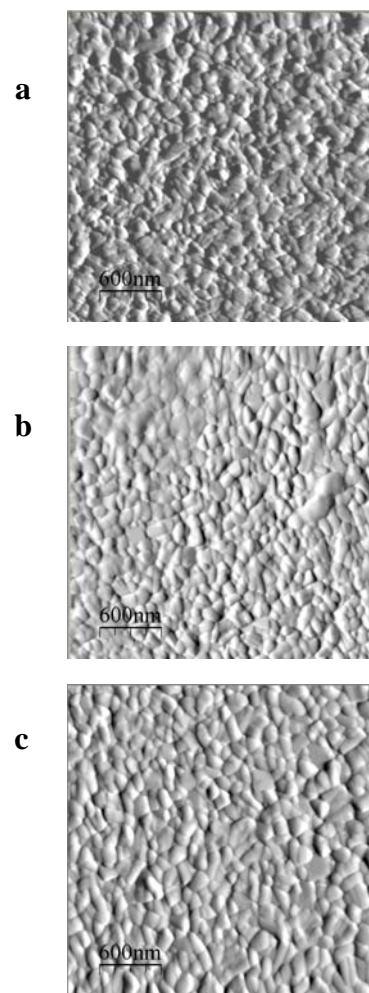


Figura 4: Imágenes AFM de la topografía de muestras N10KN tratadas a diferentes temperaturas de sinterización final (a) 600°C, (b) 700°C y (c) 800°C depositadas sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub>/TiOx/Pt.

En la Figura 5 se muestran los espectros de DRX de las películas con composición estequiométrica NKN (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>) en función de

la temperatura de sinterización. Se observa la presencia de fase perovskita de NKN a partir de los 600 °C, y que continúa presente para mayores temperaturas de sinterización. La intensidad de algunos picos de esta fase aumentó con el incremento de la temperatura de sinterización, aunque no de manera significativa. Además, se observó una pequeña fracción de fases espurias atribuibles a óxidos de potasio y debida a la volatilización de uno de los cationes durante el proceso de sinterización. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por AFM, donde se veía cristalización a partir de los 600°C y un avance de la misma con el aumento de la temperatura. Debido a esta presencia de fases espurias, es que se hicieron estudios en función de diferentes dopajes de cationes alcalinos que se indican en la **Tabla 1**.

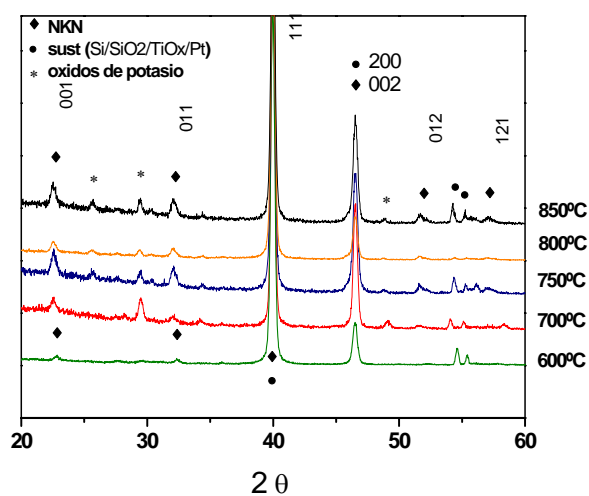


Figura 5: DRX en función de la temperatura de sinterización de muestras NKN de 3 capas depositadas sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/Pt

Por otro lado se realizaron estudios de DTA-TG sobre la misma composición NKN en un rango de temperatura de 25 a 800°C sobre polvos obtenidos a partir de la solución precursora secada a temperatura ambiente (ver Figura 6). Para la gráfica TG se observó un decrecimiento del peso desde temperatura ambiente hasta los 600°C con pendiente variable. La pérdida total de peso de dichos polvos está estimada en un 50 a 60%, la cual sucedió en los primeros 620°C. Mientras, en el espectro de DTA se observa un pico endotérmico los 73°C, debido a la evaporación de agua contenida en los polvos <sup>(8)</sup>. Además, dos picos exotérmicos a los 220 °C y a los 390°C son atribuibles a distintos fenómenos de descomposición de compuestos orgánicos. Se presentan dos picos exotérmicos ubicados a temperaturas de 506 y 543°C coincidentes con cambio de pendiente en la TG, que se los atribuye a la eliminación de los compuestos residuales generados durante las reacciones de condensación de los precursores, por la presencia de fases espurias probablemente ricas en K. Estos picos fueron desapareciendo con una mayor concentración

adicional de sodio como mostramos en los estudios posteriores, indicando que el ión volatilizado durante la sinterización es el Na<sup>+</sup>.

Por último el pico más alto registrado en los polvos de NKN a 613°C y la pérdida de peso que acontece en el rango de dicho pico, fue asociado a la combustión residual de carbono y a la cristalización completa de la fase perovskita NKN. A partir de este último pico exotérmico no se observan nuevos fenómenos.

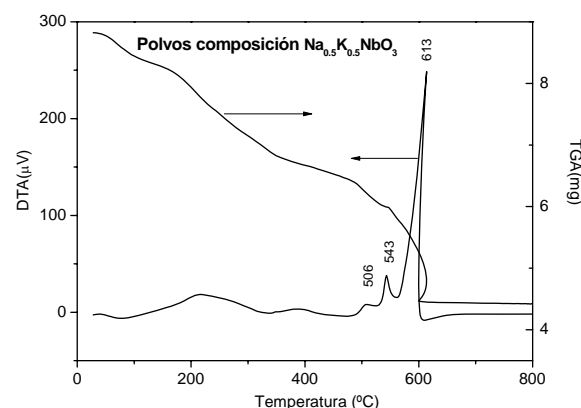


Figura 6: DTA-TG sobre polvos de composición NKN

En la Figura 7a se muestran los espectros de DRX de la muestra N10KN (10% de exceso de Na) y en la Figura 7b se muestran los espectros de DRX de la muestra N20KN (20% de exceso de Na). En ambas muestras se observó un aumento en la intensidad de los picos de la fase perovskita NKN esperada y una disminución de las fases espurias. En la composición más rica en Na estas son eliminadas completamente. Esto explica cómo la volatilización del sodio, por ser el catión más pequeño, da lugar a que se generen fases ricas en óxidos de potasio. Además en esta última muestra se ve que los espectros permanecen estables con la temperatura, indicando haberse alcanzado una fase de NKN estable a tan solo 600°C.

Por último al analizar por DRX la muestra NK15N (15% de exceso de K) se muestra una notable disminución en la intensidad de los picos de la fase perovskita NKN y un aumento marcado en la intensidad de la señal para las fases espurias, atribuibles a fases ricas en óxidos de potasio y con defecto de sodio (ver figura 7c). Esto refuerza la hipótesis de pérdida de cationes de Na<sup>+</sup> muy marcada durante la sinterización de las películas. Finalmente en todos los espectros de DRX (Figuras 5 y 7) se indica la presencia de los picos asociados al Pt, originarios del sustrato en su capa más superficial, que a pesar del bajo ángulo de incidencia del haz, son detectados igualmente.

En la figura 8a, 8b y 8c se muestran los espectros DTA-TG correspondientes a los polvos asociados a las composiciones N10KN, N20KN y NK15N respectivamente.

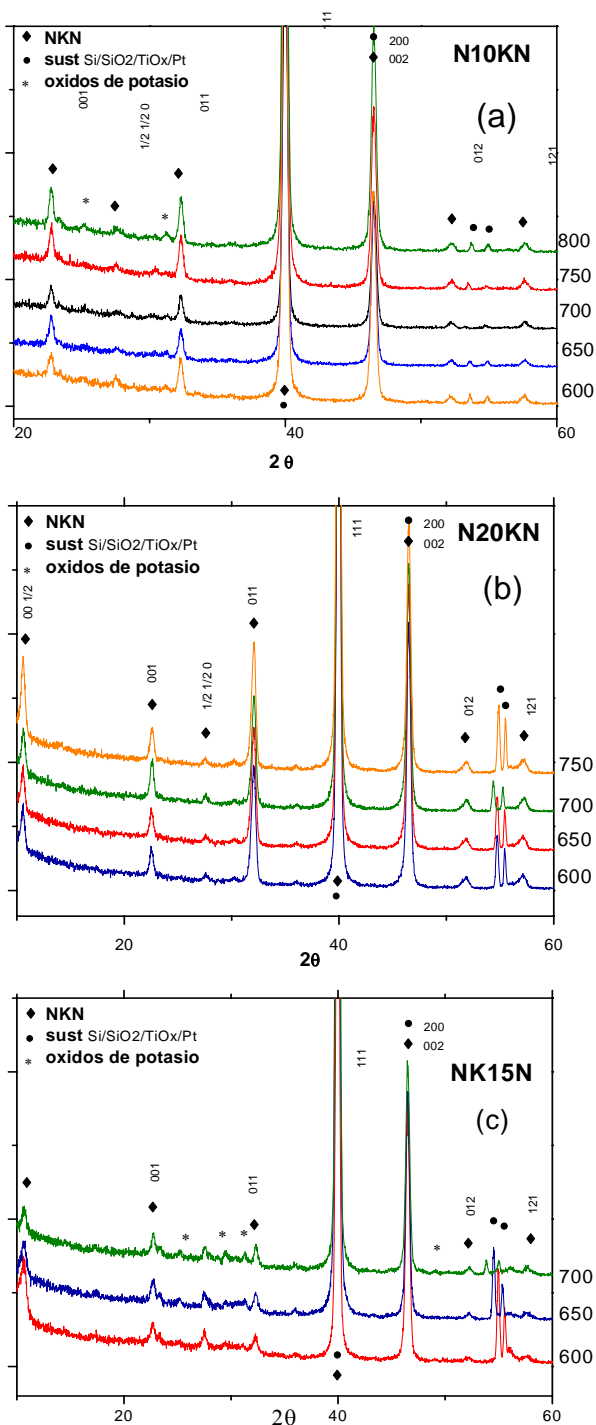


Figura 7: DRX en función de la temperatura de sinterización indicadas en las gráficas: (a) N10KN, (b) N20KN y (c) NK15N, todas de 3 capas depositadas sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/Pt.

De forma similar a lo observado en la figura 6 para la composición NKN sin exceso de iones alcalinos, se presenta un rápido decrecimiento del peso a partir de las temperatura ambiente hasta los 600°C y un pico endotérmico alrededor de los 70°C.

En la muestra N10KN se presenta un pico a 545°C que en la muestra N20KN desaparece por lo que se puede decir que no se formaron fases espurias al aumentar la concentración inicial de Na al 20%.

Además en la muestra NK15N (ver figura 8 (c)) se presentan claramente dos picos a 518 y 545 °C atribuibles a esas fases ricas en óxidos de potasio.

El pico correspondiente al quemado de carbonos residuales y a la cristalización completa presenta un corrimiento hacia temperaturas menores a mayor concentración adicional de sodio, hasta llegar a 592°C para la concentración mas rica en sodio N20KN. Similarmente en todas las muestras a partir de la temperatura del pico exotérmico alrededor de los 600°C no se observaron más fenómenos calorimétricos.

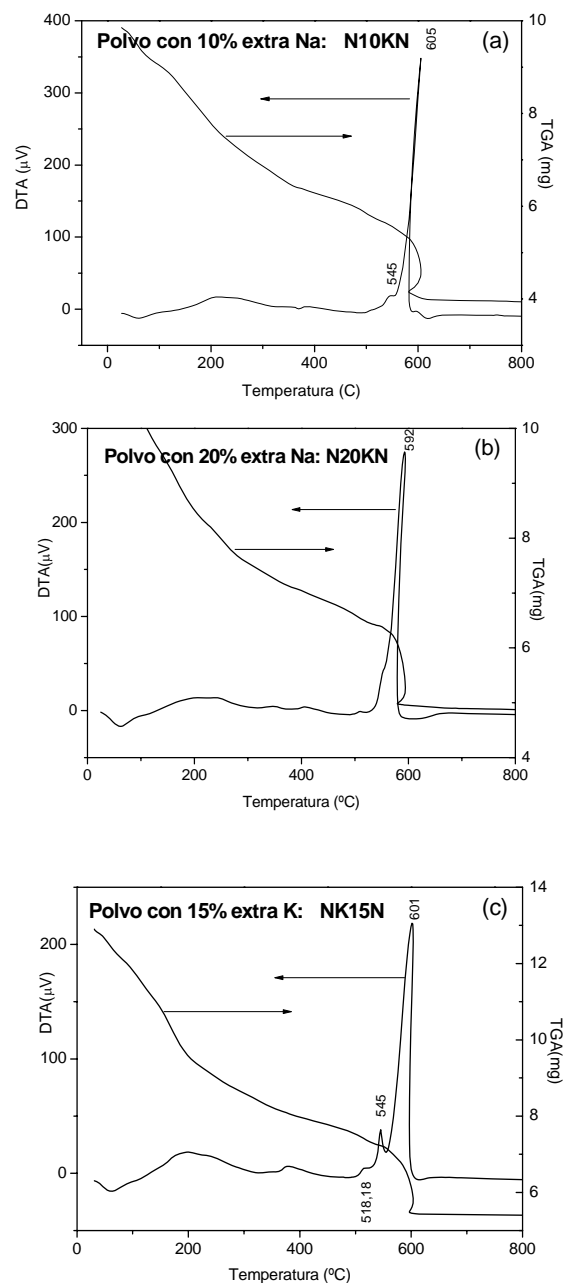


Figura 8: DTA-TG sobre polvos de composición (a) N10KN, (b) N20KN y (c) NK15N.

Por lo tanto a partir de estos resultados se puede decir que la volatilización del Na<sup>+</sup> es crucial en

la estabilidad de la fase de perovskita de NKN buscada, y que el agregado de un exceso del 20% de Na, soluciona los problemas presentados por la formación de fases espurias ricas en óxidos de potasio, eliminándolas por completo. Además que la temperatura de sinterización y estabilización final de la fases NKN, corresponde a una temperatura de tan solo 600°C, o incluso un tanto menor (592°C) que indica el final de la calcinación de los orgánicos residuales y la formación de la estructura cristalina estable de perovskita buscada. Esta temperatura considerada baja para los fines de futuras aplicaciones tecnológicas en dispositivos es de suma importancia si las comparamos con las temperaturas necesarias para estabilizar fases piezoeléctricas en otras composiciones como por ejemplo el PZT o el PMN-PT.

### Conclusiones

Se obtuvieron soluciones precursoras de recubrimientos de NKN homogéneas y estables, mediante el uso de acetoin como agente quelante y estabilizador, siguiendo una ruta CSD modificada. Los recubrimientos obtenidos fueron libres de fisuras sobre todos los sustratos empleados, y para todas las concentraciones elegidas.

A partir del estudio de la evolución del NKN con la concentración de dopaje de los cationes (sodio, potasio) por DRX y DTA-TG, se confirmó la existencia de fase perovskita en todas las composiciones de la familia NKN, y que la composición con mayor exceso de Na, es la que presenta mejor comportamiento, en cuanto a la estructura y temperatura de sinterización.

El estudio sobre los polvos preparados a partir de las soluciones precursoras, arrojó resultados comparables y complementarios con los de los films obtenidos y estudiados por DRX.

Los estudios realizados mediante las técnicas de DRX y DTA-TG, determinaron que la composición N20KN que contiene un exceso del 20 % de Na, es necesario para lograr muestras con fase de perovskita estable de NKN, y sin presencia de fases espurias a tan solo 600°C.

Finalmente con esta composición se realizarán ensayos eléctricos para determinar sus propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, en función del dopaje con distintos cationes en los sitios A o B de la perovskita de NKN.

### Referencias

- 1- Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, and Hitoshi Ohsato, *Appl. Phys. Lett.* **85**, (2004) 4121.
- 2- Evelyn Hollenstein, Matthew Davis, Dragan Damjanovic, and Nava Setter, *Appl. Phys. Lett.* **87**, (2005) 182905.

- 3- Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* **42** (2004) 84.
- 4- C.Cho, I.Katardjiev, M Grishin and A. Grishin , *Appl.Phys.Lett.*, **80**[17] (2002) 3171.
- 5- Kiyotaka Tanaka, Hiromi Hayashi, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato and Takashi Iijima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 6964-6970.
- 6- F.Lai and J.Li. , *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **42** 287 (2007).
- 7- R. Swanepoel, *J. Phys. E*, **16**, , (1983) 1214-1222
- 8- K.Tanaka, K. Kakimoto an H. Ohsato, *J. Crys. Growth*, **294** (2006) 209-213.