

**Tesista:** Fabiola Andrea Prado Espinosa

**Título al que aspira:** Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** "Desarrollo de cerámicos relaxores pertenecientes al sistema  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ "

**Directora:** Dra. Miriam Castro

**Co-director:** Dr. Leandro Ramajo

**Jurados:**

Dr. Marcelo Stachiotti (Universidad Nacional de Rosario)

Dr. Nicolás Rendtorff Birrer (CETMIC- Universidad Nacional de La Plata)

Dr. Pablo Botta (CDS, CONICET – UNMdP)

**Resumen**

Los dispositivos ferroeléctricos poseen una gran cantidad de posibles aplicaciones en el área de electrónica, tales como dispositivos de memoria de acceso aleatorio, condensador de alta constante dieléctrica, detectores piroeléctricos, dispositivos electro-ópticos, entre otros. Si bien, los cerámicos de circonato-titanato de plomo ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -PZT) son los más utilizados para estas aplicaciones, actualmente se buscan composiciones alternativas para sustituirlos dado que el elevado contenido de plomo que poseen los convierte en materiales sumamente tóxicos. En un principio, se estudiaron diferentes materiales cerámicos con estructura tipo perovskita como  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN),  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) y  $\text{BaTiO}_3$  (BT), donde inconvenientes en el grado de densificación, en los excesivos campos necesarios para alcanzar la polarización de saturación o las bajas temperaturas de Curie, dificultaron su implementación directa. Para eludir estos problemas, en los últimos años, las soluciones sólidas binarias y ternarias han recibido considerable atención, principalmente por sus interesantes propiedades electromecánicas en el borde de fase morfológica (BFM). Dado que los diversos piezoeléctricos comunes libres de plomo como el BT, BNT, KNN exhiben una estructura perovskita, se espera que su combinación forme soluciones sólidas de sistemas ternarios que permitan un mayor número de grados de libertad para alcanzar composiciones con propiedades mejoradas. En este contexto, este trabajo de investigación demuestra que, mediante la implementación del método de reacción en estado sólido, es posible obtener dispositivos piezoeléctricos libres de plomo, tales como BT, BNT y KNN, así como soluciones sólidas binarias del tipo BNT-BT, BNT-KNN, KNN-BT y el correspondiente sistema ternario BNT-BT-KNN. En el transcurso de la tesis los resultados de la caracterización estructural, microestructural, eléctrica y ferroeléctrica permiten establecer posibles aplicaciones a nivel tecnológico para cada sistema.

En el primero y segundo capítulo de esta tesis se abordan conceptos teóricos básicos sobre materiales ferroeléctricos y se hace hincapié en el estudio de los materiales relaxores y su transición de fase difusa de ferroeléctrico a relaxor, así como la relevancia que tiene la existencia de un borde de fase morfotrópico en las propiedades eléctricas y ferroeléctricas de los materiales. El estudio de estos conceptos resulta de gran utilidad para el entendimiento y evaluación de los diferentes resultados obtenidos en este trabajo. Luego, en el segundo capítulo, se detalla la metodología de síntesis empleada para la obtención de los diferentes sistemas cerámicos, así como la determinación de las temperaturas de calcinación y sinterización. También se describen las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de esta investigación.

En el tercer capítulo se discuten los resultados obtenidos para los tres sistemas base de este trabajo, el  $\text{BaTiO}_3$  (BT), el  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT) y  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  (KNN), donde se analiza el efecto de los diferentes tratamientos térmicos en las estructuras y microestructuras de los tres sistemas. Además, de manera particular, se establece la influencia de una fase secundaria en las propiedades eléctricas y dieléctricas del sistema BNT. Finalmente, se establecen los mejores métodos de obtención de estas cerámicas.

El cuarto capítulo presenta una comparación de dos métodos de síntesis para la obtención del sistema binario  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ , y la identificación del borde de fase morfotrópica (BFM) haciendo uso de la técnica de microscopía Raman confocal (CMR). Específicamente, la metodología mostrada en este capítulo, representa un modo para correlacionar la micro y nanoestructura con las propiedades finales de las piezas cerámicas. A partir de los resultados obtenidos en este capítulo se establecen las bases para la metodología de síntesis de los siguientes sistemas binarios (BNT-KNN y KNN-BT) y del sistema ternario (BNT-BT-KNN). El quinto capítulo, revela un estudio sistemático de los sistemas binarios  $(1-x)\text{BNT}-x\text{KNN}$  y  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BT}$  en un amplio rango de composiciones. En esta sección se determina la influencia, tanto a nivel estructural, microestructural como en las propiedades finales de las cerámicas, que posee la generación de defectos (vacancias catiónicas o aniónicas) producida durante las sustituciones iónicas.

En el sexto capítulo, se muestra la obtención del sistema ternario  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BT}-y\text{KNN}$  a partir de la composición del borde de fase morfotrópica encontrada para el sistema BNT-BT. Este sistema se estudia para diferentes composiciones de KNN con el objetivo de mejorar las propiedades finales del sistema ternario. Asimismo, se estudia el efecto, sobre las propiedades finales, que posee la incorporación de circonio en la composición ternaria optimizada. En particular, se estudia la posible utilización de este sistema para el almacenamiento de energía.

Finalmente, el séptimo capítulo revela las conclusiones generales y el trabajo a futuro que surge a partir de este trabajo de tesis.

## **Abstract**

Ferroelectric devices are used for a large number of electronic applications, such as random-access memory devices, high dielectric constant capacitor, pyroelectric detectors, electro-

optical devices. Although the lead zirconate-titanate ceramics ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -PZT) are the most commonly used materials for these applications, alternative compositions are currently being sought to replace them, because the high lead content makes PZT-based ceramics extremely toxic materials. Initially, different ceramic materials with perovskite structure were studied, such as  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN),  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) and  $\text{BaTiO}_3$  (BT), where disadvantages in the degree of densification, in the excessive fields for complete polarization or in the low Curie's temperatures difficult their implementation. To avoid these problems, in recent years, different solid solutions have received considerable attention, mainly, due to their interesting electromechanical properties in the morphotropic phase boundary (MPB). Since various common lead-free piezoelectric devices such as BT, BNT, KNN, exhibit a perovskite structure, their combination is expected to form solid solutions that allow a greater number of freedom degrees to achieve compositions with improved properties. In this context, this work demonstrates that, through the implementation of the solid-state reaction, it is possible to obtain lead-free piezoelectric devices such as BT, BNT and KNN, as well as, BNT-BT, BNT-KNN and KNN-BT binary solid solutions and the corresponding BNT-BT-KNN ternary system. In the course of this thesis, results from structural, microstructural, electrical and ferroelectric characterization, allow to establish possible specific applications for each composition.

In the first and second chapters of this thesis, theoretical concepts on ferroelectric materials are addressed, where emphasis is placed on the study of relaxor materials and their diffuse phase transition from the ferroelectric to relaxor, as well as, the relevance of the existence of the MPB in the electrical and ferroelectric properties. The study of these concepts is very useful for the understanding and evaluation of the different results obtained in this work. Then, in the second chapter, the synthesis methodology used to obtain the different ceramic systems is detailed, along with the determination of the calcination and sintering temperatures. The characterization techniques used in the development of this research are also described.

In the third chapter, the influence of different thermal treatments on the structures and microstructures of the three base systems of this work,  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) and  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN), is analyzed. In addition, the effect of a secondary phase on the electrical and dielectric properties of the BNT system is established. Finally, the best processing method for obtaining BNT ceramics is determined.

The fourth chapter presents a comparison of two synthesis methods for obtaining the  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  binary system, and the identification of the morphotropic phase boundary (MPB) through confocal Raman microscopy (CMR). Specifically, the methodology shown in this chapter allows to correlate the micro and nanostructure with final properties of these ceramics. Based on the obtained results, the base for the synthesis methodology of the following binary systems (BNT-KNN and KNN-BT) and the ternary system (BNT-BT-KNN) is established.

The fifth chapter, reveals a systematic study of the binary systems  $(1-x)\text{BNT}-x\text{KNN}$  and  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BT}$  in a wide range of compositions. In this section the influence of defects generation (cationic or anionic vacancies) on structural, microstructural and final properties of the ceramics is determined.

In the sixth chapter, the  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BT}-y\text{KNN}$  ternary system is obtained from the BNT-BT morphotropic phase boundary composition. In order to improve final properties, different KNN compositions were studied. Similarly, the influence of zirconium addition, in the optimized ternary composition, on functional properties is analyzed. In particular, the possible use of this system for the storage of energy is studied. Finally, general conclusions and future work, are presented in seventh chapter.