

SINTEZA IN SINTRANJE KERAMIKE KNN 50/50

SYNTHESIS AND SINTERING OF KNN 50/50 CERAMICS

Darja Jenko, Barbara Malič, Janez Bernard, Jena Cilenšek, Marija Kosec

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija
darja.jenko@ijs.si

Prejem rokopisa - received: 2002-11-26; sprejem za objavo - accepted for publication: 2003-01-10

Keramiko $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN 50/50) smo pripravili s sintezo v trdnem stanju iz alkalijskih karbonatov in Nb_2O_5 . Izhodne snovi smo homogenizirali v acetonu ali n-heksanu, nadalje smo mešanice kalcinirali pri 800 °C in mleli. Tablete smo sintrali od 2 do 24 ur pri 1100 °C.

Gostota vzorcev, pripravljenih s homogenizacijo v n-heksanu, je bila med 93 % in 94 %, medtem ko je bila pri vzorcih, pripravljenih v acetonu, med 95 % in 96 % teoretične vrednosti. SEM/EDS-analiza je pokazala vključke sekundarne faze v vseh vzorcih.

Dielektrična konstanta ϵ in izgube $\text{tg } \delta$ keramike, pripravljene s homogenizacijo v acetonu, so bile po 2 urah 648 in 0,04, medtem ko je dosegla keramika, pripravljena v n-heksanu, vrednosti 518 in 0,04.

Ključne besede: KNN 50/50, sinteza, sintranje, mikrostruktura, električne lastnosti

$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN 50/50) was prepared by solid-state synthesis from alkaline carbonates and Nb_2O_5 by homogenization in acetone or n-hexane. After calcination at 800 °C and milling, the pellets were sintered at 1100 °C for 2 to 24 hours.

The density of the samples prepared with homogenization in n-hexane is between 93 and 94 %, whereas it is around 95 and 96 % of the theoretical value in the samples prepared in acetone. SEM/EDS analysis showed the presence of secondary-phase inclusions in all samples.

The dielectric constant ϵ and the losses $\text{tg } \delta$ of the ceramics prepared with homogenization in acetone and in n-hexane after 2 hours of sintering were 648 and 0.04, and 518 and 0.04, respectively.

Key words: KNN 50/50, synthesis, sintering, microstructure, electrical properties

1 UVOD

V komercialno uporabni piezoelektrični, piroelektrični in feroelektrični keramiki, kot je trdna raztopina $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), je tipično masni delež svinca okoli 60 %, ki je kot težka kovina ekološko oporečen. Čeprav spada ta material med najpomembnejše v funkcijski keramiki, predvsem zaradi izjemnih lastnosti in širokega spektra uporabe, iščemo nadomestne materiale, ki ne vsebujejo svinca. V svetu sedaj ni piezokeramičnih materialov brez svinca, ki bi imeli podobne lastnosti kot PZT.¹⁻³

Alternativna skupina feroelektričnih materialov brez svinca so niobati alkalijskih elementov, kot je na primer trdna raztopina $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN 50/50). Procesiranje te keramike je izredno zahtevno zaradi velike higroskopnosti alkalijskih karbonatov, še posebej K_2CO_3 . Sodeč po redkih navedbah v literature, ima ta material zadovoljive električne lastnosti, vendar ga je izjemno težko sintrati do visoke gostote,⁴⁻⁶ zato komercialno še ni dosegljiv.

Namen dela je bil pripraviti stehiometrično trdno raztopino $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN 50/50) s sintezo v trdnem stanju. V predhodni raziskavi smo ugotovili, da je kritični korak pri procesiranju homogenizacija alkalijskih karbonatov in Nb_2O_5 .⁷ Zato smo pri tej raziskavi poskušali ugotoviti, kako na homogenizacijo vpliva sredstvo različne polarnosti. Uporabili smo aceton, ki je polaren in se meša z vodo, in n-heksan, ki se kot nepo-

larno topilo ne meša z vodo. Nadalje je bil namen material sintrati do visoke gostote in izmeriti električne lastnosti sintrane keramike ter ugotoviti, kako sredstvo za homogenizacijo vpliva na strukturne in funkcijske lastnosti keramike.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Uporabili smo naslednje kemikalije: K_2CO_3 (Aldrich, 99+ %), Na_2CO_3 (Aldrich, 99,95 % - 100,05 %) in Nb_2O_5 (Aldrich, 99,9 %). Alkalijska karbonata smo pred uporabo sušili pri 200 °C.

Stehiometrično trdno raztopino s sestavo $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN 50/50) smo pripravili s sintezo v trdnem stanju. Mešanico karbonatov in Nb_2O_5 smo homogenizirali z mletjem v planetarnem mlinu z mlevnimi telesi ZrO_2 premera 3 mm v acetonu ali n-heksanu. Nato smo vzorce dvakrat kalcinirali v komorni peči 4 ure pri temperaturi 800 °C in jih po obeh kalcinacijah mleli 4 ure v planetarnem mlinu. Po prvi kalcinaciji smo uporabili pri mletju obe vrsti sredstev, po drugi pa smo vse vzorce mleli v acetonu. Po mletju smo tablete premera 8 mm enoosno stisnili s 100 MPa in jih sintrali v cevni silitni peči v atmosferi zraka od 2 do 24 ur pri temperaturi 1100 °C s hitrostjo segrevanja in ohlajanja 5 °C/min. Za določitev električnih lastnosti smo sintrane tablete razrezali na rezine, jih planparalelno stanjšali in na njih napršili zlate elektrode.

Fazno sestavo vzorcev smo določili z rentgensko praškovo analizo (XRD, Siemens D5000, $\text{CuK}\alpha$). Velikost in porazdelitev velikosti prašnih delcev sintetizirane trdne raztopine smo merili z laserskim granulometrom (Alcatel, Cilas 850). Sintranje vzorcev smo spremljali s segrevalnim mikroskopom (Leitz) s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ v atmosferi zraka. Gostoto sintranih vzorcev smo izračunali iz mase in dimenzij tabletk. Njihovo mikrostrukturo smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) in analizirali z energijsko disperzijsko spektroskopijo (Jeol JSM 5800, EDS, 20 kV). Kapacitivnost C in dielektrične izgube $\text{tg } \delta$ smo izmerili z LCR-metrom (Hewlett Packard 4192A LF Impedance Analyzer) pri 1 kHz in izračunali realni del kompleksne dielektrične konstante ϵ .

Vzorcu, sintetizirane v acetonu in n-heksanu, bomo v nadaljevanju označevali kot A-KNN in H-KNN.

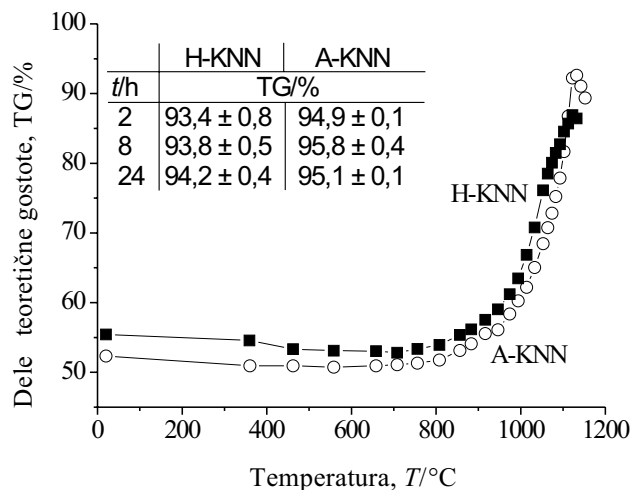
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Perovskitna faza KNN 50/50 nastane po kalcinaciji pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ ne glede na sredstvo, ki smo ga uporabili za mletje. Po kalcinaciji imata oba prahova ozko porazdelitev velikosti delcev s srednjo vrednostjo okoli $0,65\text{ }\mu\text{m}$. Rentgenska analiza (spektra tu nista prikazana) je potrdila prisotnost ortorombske perovskitne faze⁴ brez sekundarnih faz. Rezultati so v skladu s predhodno študijo sinteze trdne raztopine KNN.⁷

Krivulji sintranja vzorcev KNN 50/50, ki sta bila sintetizirana v acetonu in n-heksanu, sta prikazani na **sliki 1**. Čeprav se prahova ne razlikujeta po velikosti delcev, opazimo razliko v zeleni gostoti. Zelena gostota vzorca H-KNN je $54,6\%$ in vzorca A-KNN $50,9\%$ teoretične gostote (TG), ki je za KNN 50/50 $4,51\text{ g/cm}^3$.⁵ Zgoščevanje poteka v temperaturnem intervalu med $800\text{ }^\circ\text{C}$ in $1130\text{ }^\circ\text{C}$. Potek obeh krivulj sintranja je podoben. Med $800\text{ }^\circ\text{C}$ in približno $950\text{ }^\circ\text{C}$ se gostota obeh vzorcev poveča le za okoli (4-5) %, medtem ko se gostota H-KNN med $950\text{ }^\circ\text{C}$ in končno temperaturo meritve poveča za približno 30 %, za A-KNN pa okoli 37 %. Razlika med vzorcema je tudi v končni gostoti in končnem skrčku, ki sta za vzorec H-KNN $86,9\%$ TG in $13,9\%$ in za vzorec A-KNN $92,6\%$ TG in $17,3\%$.

Gostote vzorcev, sintranih pri temperaturi $1100\text{ }^\circ\text{C}$, so podane v tabeli in vključene v **sliko 1**. Gostota vzorca H-KNN je največ $94,2\%$ TG, gostota vzorca A-KNN pa največ $95,8\%$ TG. V našem predhodnem delu⁷ smo z mletjem v acetonu in s štiriurno kalcinacijo pri $800\text{ }^\circ\text{C}$ dosegli do $93,8\%$ TG, sedaj pa smo z optimizacijo procesiranja dosegli gostote med 95% in 96% TG. Po sintranju pri $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dosežejo vzorci A-KNN višje gostote kot H-KNN, ne glede na čas sintranja.

SEM-posnetki poliranih mikrostruktur sintranih vzorcev so prikazani na **sliki 2**. Poroznost je nekoliko večja v vzorcih, ki so bili sintetizirani v n-heksanu, kar je v skladu z nižjimi gostotami teh vzorcev. V obeh vrstah vzorcev smo opazili vključke sekundarne faze (svetla



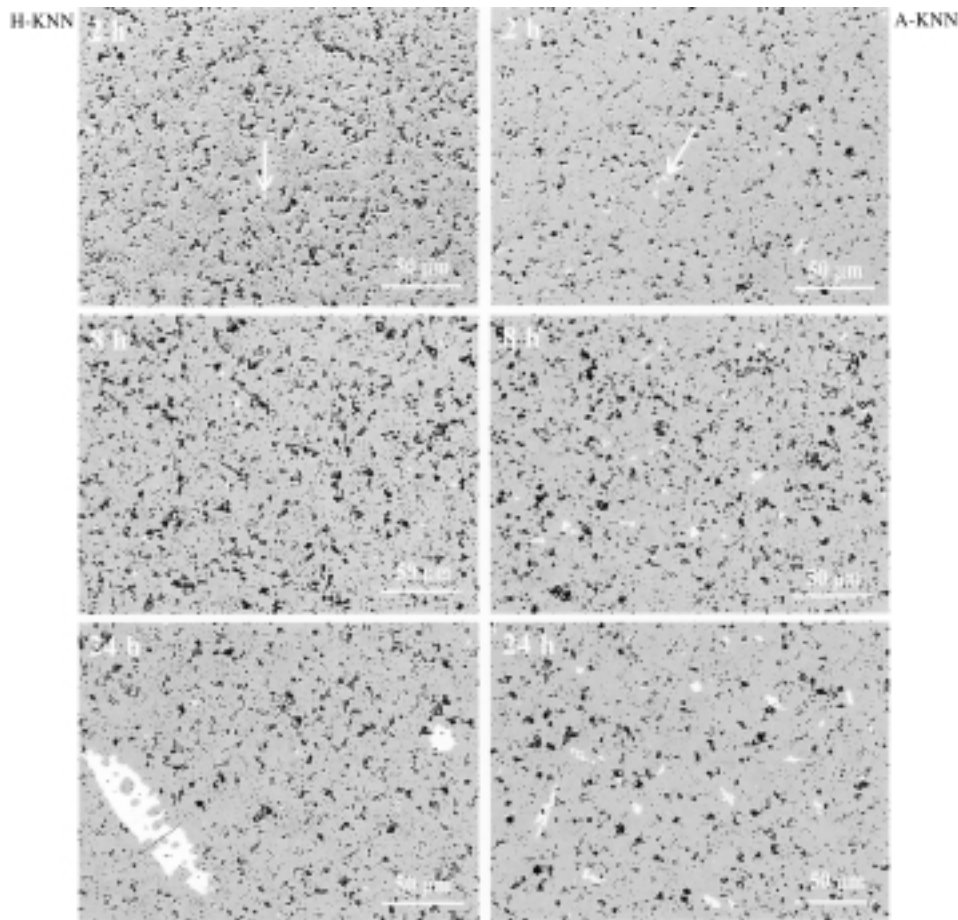
Slika 1: Dinamični krivulji sintranja vzorcev A-KNN in H-KNN, podani kot delež teoretične gostote (TG) v odvisnosti od temperature. Gostota je izračunana iz skrčka.⁸ V tabeli so podane gostote vzorcev A-KNN in H-KNN, izražene kot delež TG, sintranih 2, 8 in 24 ur pri temperaturi $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Teoretična gostota KNN 50/50 je $4,51\text{ g/cm}^3$.⁵ Vrednosti so povprečje najmanj treh meritev.

Figure 1: Dynamic sintering curves of the samples A-KNN and H-KNN given as relative density vs temperature. The density is calculated from the shrinkage.⁸ The relative densities of 2-, 8- and 24-hours sintered pellets A-KNN and H-KNN at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ are shown in table. Theoretical density of KNN 50/50 is $4,51\text{ g/cm}^3$.⁵ The values are the average of at least three measurements.

področja na sliki). Na **sliki 3** je prikazana EDS-analiza te faze. Primerjava spektrov pokaže, da vsebuje sekundarna faza manj natrija kot matrica, poleg tega je delež kalija in natrija glede na niobij manjši kot v matrični fazi. Opazimo, da je po 2 urah sintranja sekundarne faze manj v vzorcu H-KNN, ki ima tudi manjšo gostoto. Po 24 urah sintranja delež vključkov sekundarne faze naraste v obeh vzorcih, vendar so le-ti v vzorcu A-KNN manjši in precej bolj homogeno porazdeljeni kot v vzorcu H-KNN.

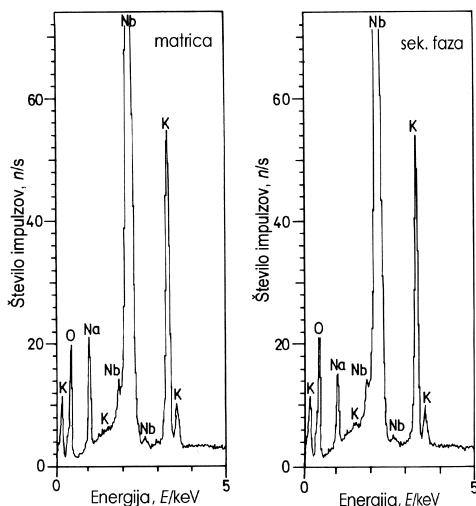
Rezultati električnih meritev so prikazani na **sliki 4**. Vrednosti dielektrične konstante ϵ in dielektričnih izgub $\text{tg } \delta$ za vzorec H-KNN so 518 in 0,04 po 2 urah, 468 in 0,08 po 8 urah ter 426 in 0,06 po 24 urah sintranja. Za vzorec A-KNN so vrednosti 648 in 0,04 po 2 urah, 601 in 0,11 po 8 urah ter 501 in 0,09 po 24 urah sintranja. Pri obeh serijah vzorcev ϵ pada z daljšim časom sintranja. Vrednosti $\text{tg } \delta$ pa so pri obeh skupinah vzorcev, ki so bili sintrani 8 ur, nekoliko višje kot pri vzorcih, sintranih 2 in 24 ur. Vrednosti tako ϵ kot $\text{tg } \delta$ vzorca A-KNN so višje kot pri vzorcu H-KNN.

Vrednosti dielektrične konstante keramike KNN so primerljive z redkimi literaturnimi navedbami. Za keramiko KNN 50/50, sintrano na zraku, navajajo vrednosti ϵ okoli 200 ^{6,9} in med 400 - 500 ^{5,10}. Za $\text{tg } \delta$ so navedene vrednosti med $0,04$ in okoli $0,60$ ⁵. Ker ni veliko podatkov o stehiometriji ali mikrostrukturi te trdne raztopine, katere procesiranje je zaradi občutljivosti izhodnih spojin za zračno vlago zelo zahtevno, je težko presoditi, katere vrednosti naj bi upoštevali.



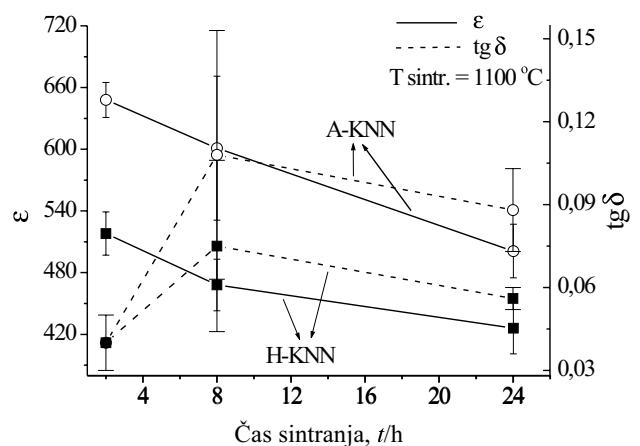
Slika 2: SEM-posnetki poliranih mikrostruktur tablet vzorca A-KNN in H-KNN, sintranih 2, 8 in 24 ur pri 1100 °C (BEI). Sekundarna faza (svetli vključki) je označena s puščico.

Figure 2: Scanning electron microscope (SEM) images of polished samples A-KNN and H-KNN sintered for 2, 8 and 24 hours at 1100 °C (backscattered electron image-BEI). The secondary phase (bright inclusions) is marked with the arrow.



Slika 3: EDS-spektra matrice (siva področja na SEM-posnetkih, **slika 2**) in sekundarne faze (svetla področja na SEM-posnetkih, **slika 2**) vzorca A-KNN. Podobna spektra dobimo tudi za vzorec H-KNN.

Figure 3: EDS spectra of the matrix phase (grey areas on the SEM image, **Figure 2**) and from the secondary phase (bright areas on the SEM image, **Figure 2**) in A-KNN. Similar spectra were obtained for the H-KNN sample.



Slika 4: Dielektrična konstanta ϵ in dielektrične izgube $\text{tg } \delta$ v odvisnosti od časa sintranja pri temperaturi 1100 °C. Vrednosti so bile izmerjene pri 1 kHz in so povprečje najmanj dveh meritev.

Figure 4: Dielectric constant ϵ and dielectric losses $\text{tg } \delta$ vs time of sintering at 1100 °C. Values were measured at 1 kHz and are the average of at least two measurements.

4 SKLEPI

Keramiko $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN 50/50) smo sintetizirali iz alkalijskih karbonatov in niobijevega oksida s homogenizacijo v acetonu oz. n-heksanu. Keramika KNN 50/50, pripravljena s homogenizacijo v acetonu, ima po sintranju bolj homogeno porazdelitev vključkov sekundarne faze in tudi večjo gostoto kot po homogenizaciji v n-heksanu. Vrednosti dielektrične konstante in izgub za keramiko KNN 50/50, pripravljeno s homogenizacijo v acetonu in sintrano 2 uri pri 1100 °C, sta 648 in 0,04, medtem ko je za keramiko, pripravljeno s homogenizacijo v n-heksanu in sintrano v enakih razmerah, ϵ nekoliko nižji, $\tan \delta$ pa enak.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se Ministrstvu za šolstvo, znanost in šport ter EU (projekt LEAF), ki sta podprla naše delo.

5 LITERATURA

- ¹ G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 4, 797-818
- ² H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 6055-6057
- ³ T. Takenaka, Ferroelectrics, 230 (1999) 87-98
- ⁴ B. Jaffe, W. R. Cook Jr., H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London and New York 1971, 185-212
- ⁵ M. Kosec, D. Kolar, Mat. Res. Bull., 10 (1975) 5, 335-339
- ⁶ Z. S. Ahn, W. A. Schulze, J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987) 1, C18-C21
- ⁷ D. Jenko, B. Malič, M. Kosec, M. Starowicz: Sinteza keramike $(K,Na)NbO_3$, Zbornik referatov s posvetovanja Slovenski kemijski dnevi, FKKT Maribor, 2001, 905-910
- ⁸ D. Kolar, Tehnična keramika, Zavod Republike Slovenije za šolstvo in šport, Ljubljana 1993, 110
- ⁹ K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, B. S. Semwal, Mat. Res. Bull., 36 (2001) 2365-2374
- ¹⁰ L. Egerton, D. M. Dillon, J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959) 438-442