



### Lead free tetragonal perovskite $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ : The synthesis, structural and microstructural characterization

Herrera, Guillermo<sup>1</sup>; Reyes, Armando<sup>2</sup>; Paraguay-Delgado Francisco<sup>2</sup>; Fuentes-Cobas, Luis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Catedra CONACYT assigned to Department of Physics of Materials. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) S. C., Av. Miguel de Cervantes 120, Parque Industrial, Chihuahua, C.P 31109, Chihuahua, México

<sup>2</sup>Department of Physics of Materials. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) S. C., Av. Miguel de Cervantes 120, Parque Industrial, Chihuahua, C.P 31109, Chihuahua, México.  
e-mail: guillermo.herrera@cimav.edu.mx

#### Resumen

The lead-free perovskite  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$  (BCZT) was prepared by the Pechini polymeric precursor method. This work report the preparation of BCZT and their characterization. For the synthesis we propose the novel use of chelate agents such as:  $TiO(C_5H_8O_2)_2$  and  $Zr(C_5H_8O_2)_2$  as a precursor materials. Other important aspect was the chelation of Ba and Ca cations through ethylenediaminetetraacetic acid. To achieve the polymerization process, ethylene-glycol was incorporated to the solution. The obtained gel was dried at 60 °C during 2 h and it was analyzed by X-ray diffraction (XRD); its amorphous phase was confirmed. Then, the powders were annealed at 700 °C during 1h in order to stabilize the tetragonal crystal phase with spacial group P4mm. For the sintered sample at 1200 °C during 5 h, we confirmed the presence of tetragonal crystal phase only. In comparison with the sample heated 1275 °C during 5 h, the coexistence of tetragonal and rhombohedra (R3c) crystal phases was confirmed. The chemical composition was evaluated by energy dispersive spectroscopy and by electron energy loss spectroscopy through the Ba  $M_{4,5}$ -edges, Ca  $L_{2,3}$ -edges, Zr  $M_{2,3}$ -edges, Ti  $L_{2,3}$  edges and O K-edge. The atomic multiplet theory, including the crystal field effects has been successfully applied to study the Ti and Ca  $L_{2,3}$  edge that shows an only one oxidation state ( $Ti^{4+}$  and  $Ca^{2+}$ ) in  $O_h$  symmetry with a crystal field energy of 2.15 eV and -0.9 eV, respectively. The scanning electron micrographs reveals for the sample heated at 700 °C, there are well-developed grains; the average grain size was  $58.7 \pm 2.8$  nm. In comparison, the sample sintered at 1275 °C shows the presence of grains with polygon-shape with the size in the micron range. Atomic force microscopy was used to compare and to evaluate the roughness of the samples. The ferroelectric properties were also determined in the sintered samples.

#### 1. Introducción

En la búsqueda de poder igualar o mejorar las propiedades ferro eléctricas así como evitar la presencia de materiales tóxicos en la perovskita de  $Pb(Zr,Ti)O_3$  también llamado PZT [1], se ha tenido que considerar que sus altos valores de piezoelectricidad son el resultado de la coexistencia de dos fases cristalinas en la llamada frontera de fase morfo trófica. En este contexto se propone la síntesis de un cerámico con la siguiente composición  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ , también conocido como el BCZT que es libre de plomo con propiedades piezo eléctricas comparables al PZT. En un trabajo reciente Liu et al. [2] reportan un valor muy alto del coeficiente de piezoelectricidad  $d_{33} = 600$  pC/N para el BCZT. Valor que incluso es más alto que para el PZT debido a que la estequiometria de este material se localiza en donde coexisten tres fases cristalinas a temperatura ambiente; la cubica para eléctrica, la romboédrica ferro eléctrica y la

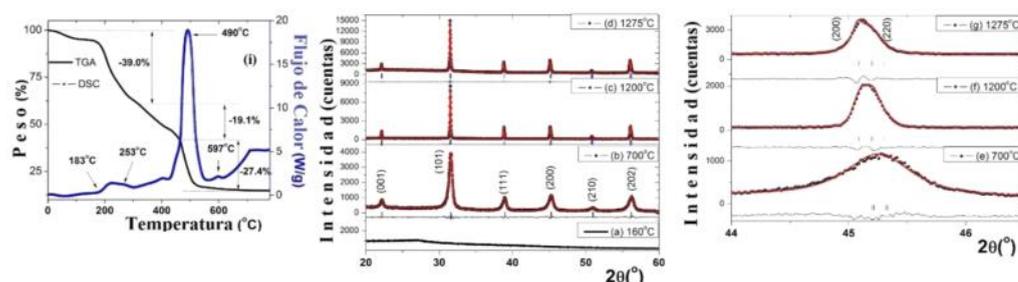
tetragonal. Este punto se le conoce como la frontera de fase morfo trófica. Otro aspecto, es la preparación de este material, desde la ruta por estado sólido hasta rutas de química suave como el sol-gel. En particular el método de Pechini es una ruta donde dos aspectos se deben de considerar: el primero de ellos es la quelación de los cationes en la conformación del sol y el segundo es la polimerización de los complejos metálicos para conformar el gel. Usualmente en este método se usan n-butóxido de Ti y n-propóxido de Zr que suelen mezclarse con un agente quelante como la acetilacetona. Además de considerar los acetatos de bario y calcio. Esto abre la posibilidad de explorar otros materiales de partida donde el Ti y el Zr ya este quelados como es el caso de  $\text{TiO}(\text{AcAc})_2$  y  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ . Estas dicetonas estabilizan los coloides en un intervalo de pH de 1 a 10 [3] reducen la velocidad de hidrólisis y evitan la precipitación de la solución final [3]. Considerando estos antecedentes, en este trabajo se reporta la síntesis del compuesto BCZT por el método del precursor polimérico de Pechini. El primer objetivo es verificar si las condiciones experimentales reproducen al compuesto BCZT considerando al  $\text{TiO}(\text{AcAc})_2$  y al  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$  como materiales de inicio, además de quelar al catión de Ba y de Ca con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). El segundo objetivo es caracterizar y corroborar la estructura y composición química del BCZT a través de los análisis térmicos, la difracción de los rayos X (DRX); análisis global de la dispersión energía de los rayos X (EDS) y la espectroscopia por pérdida de energía de los electrones (por su acrónimo en inglés EELS). La microestructura se monitorea por las microscopias de barrido (MEB) y de transmisión (MET), la evaluación de la rugosidad se realizó por la microscopia de fuerza atómica (MFA). En la siguiente etapa se evaluaron las propiedades ferro eléctricas como el coeficiente de piezoelectricidad  $d_{33}$ , así como, los parámetros de la histéresis ferro eléctrica: polarización de saturación (Ps), polarización remanente (Pr) y campo coercitivo (Hc).

## 2. Sección experimental

Para preparar 0.5 g del precursor de Ba-Ca-Ti-Zr-O, en 100 ml de agua destilada se disolvieron 0.516 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Alfa Aesar, 99.999%) durante 15 min con agitación magnética a 60 °C. 2.8 g de EDTA (Alfa Aesar, 99%) se agregaron a la solución de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , manteniéndose la agitación durante 20 min en la cual se observa una solución turbia. Luego se agrega 2 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para obtener una solución transparente (pH =8). A esta solución se le agregan 0.051 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en agitación durante otros 10 min. Esta solución se le etiqueta con la letra A. Por otro lado, en 30 ml de etanol (J. T. Baker) a una temperatura de 50 °C se agregan 0.483 g de  $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$  y se agita durante 5 min. Para obtener una solución amarilla transparente se le agregan 4 ml de  $\text{NHO}_3$  (J. T Baker). Luego se incorporan 0.115 g de  $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$  sin observar ninguna afectación a la transparencia de la solución en agitación durante 10 min a 50 °C. A esta solución se le etiqueta con la letra B. La solución A se mezcla con la solución B gota a gota manteniendo la agitación a 20 °C. Después se añade el  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  y el  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  el cual inducirá la polimerización. La proporción molar entre estos es 3:1. Gradualmente se sube la temperatura hasta los 75 °C para evaporar y activar la polimerización. Se añaden 2 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  manteniendo un pH de 4. En 2 h se observa una resina transparente que se expande cambiando a un color café-negro. Esta resina se calienta a 160 °C durante 2 h. El producto se muele durante 10 min. Los polvos se tratan térmicamente a 700 °C durante 1 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. En esta etapa se obtienen polvos de color blanco y queda estabilizada la fase tetragonal como se discute en la sección de DRX. Estos polvos se compactan en pastillas con un diámetro de 7.68 mm y espesor de 1mm. Las pastillas se sinterizan a 1200 °C y 1275 °C durante 5 h.

### 3. Resultados y discusión

En la primera etapa es monitoreada la estabilización de la fase tetragonal del precursor Ba-Ca-Ti-Zr-O. El panel (i) de la figura 1 muestra la curva termogravimétrica (TG) y la de calorimetría diferencial de barrido (CDB). En la etapa de pérdida en masa de ~39.0 % (TG); el pico endotérmico en ~183 °C y el pico exotérmico en ~253 °C (CDB) son debidos a la evaporación de agua, etanol, hidróxido de amonio y la combustión del ácido cítrico. La siguiente etapa de pérdida en masa de ~19.1 % (TG) se debe a la descomposición térmica de los compuestos quelados por el ácido cítrico y el rompimiento de los compuestos de EDTA en carbonatos y nitratos. El pico localizado (CDB) entre 400 °C y 600 °C se asocia con la liberación de gases de  $N_xO_y$ ,  $O_2$  y  $CO_2$  [4] El máximo en ~490 °C se relaciona a la combustión de los nitratos y los componentes orgánicos residuales. En ~580 °C se da la completa descomposición de la parte orgánica. El pico exotérmico en ~597 °C se atribuye al inicio de la cristalización y para 700 °C se ha estabilizado la estructura cristalina tetragonal con grupo espacial P4mm. Tal como se muestra en el panel (b) de la Figura 1.

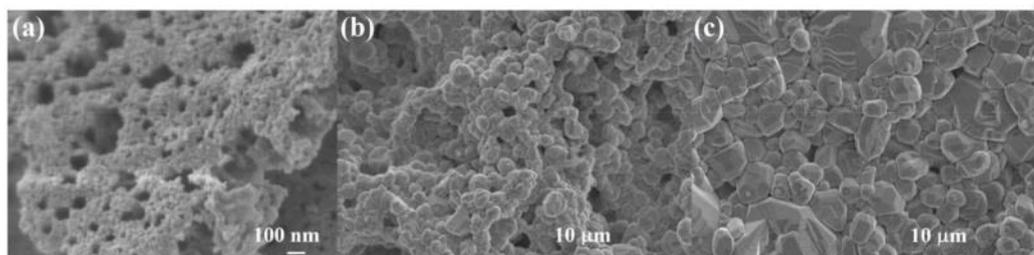


**Figura 1.** (i) Análisis térmicos por TG y CDB. Patrones de DRX (a) fase amorfa; (b) refinamiento de la fase tetragonal estabilizada en la escala nanométrica; (c) refinamiento de los patrones luego de la sinterización a 1200 °C durante 5 h; (d) sinterización a 1275 °C durante 5h. (e-f) Análisis de la evolución del doblete (002)<sub>t</sub> y (220)<sub>t</sub>.

En el panel (a) de la Figura 1 se muestra un patrón de DRX para los polvos obtenidos después de la síntesis la cual elucida el estado amorfo del precursor. En el panel (c) y (d) se presentan los resultados de las muestras sinterizadas. Estos patrones (línea con círculos) presentan una única fase cristalina; los resultados obtenidos por su refinamiento (línea continua) a través del método de Rietveld usando el paquete de FullProf [5] indican una única fase cristalina tetragonal (líneas verticales que son las posiciones de Bragg) con grupo espacial P4mm. La evolución de la fase tetragonal se muestra en los paneles (e-g). A 700 °C la forma de las reflexiones son anchas, debidas al tamaño del cristal ~50 nm determinado por la ecuación de Scherrer. En la etapa de sinterización el cristal ha crecido en la escala de las micras, por ello su estrechez en el ancho de las reflexiones. En esta evolución se observa un desplazamiento de la reflexiones hacia ángulos bajos, lo que indica que la celda se ha expandido.

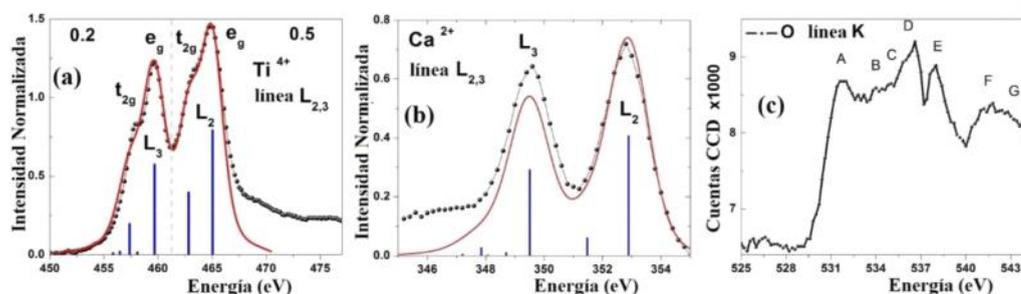
En nuestra siguiente etapa de caracterización monitoreamos la estequiometría de la composición BCZT por EDX. Los resultados en % en peso y % atómico están de acuerdo con los cálculos para estabilizar una única fase cristalina véase la Tabla 1. Así mismo se aprovechó para monitorear la evolución microestructural por microscopía electrónica de barrido. El panel (a) de la Figura 2 muestra una distribución de partículas con forma redonda y con un tamaño de ~50 nm. Este valor fue determinado por el análisis de 5 histogramas (Image J) generados en 5 micrografías. En la etapa de sinterización se notó el crecimiento de los granos con

forma poligonales y con tamaños en el intervalo de 10-12  $\mu\text{m}$ , véase Figura 2 (b-c). Con estos resultados se puede ver la presencia de porosidad intergranular, el cual será un factor en las propiedades ferro-eléctricas.



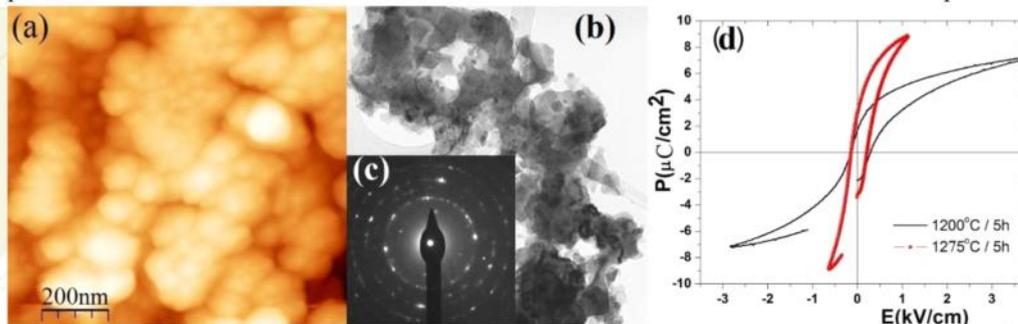
**Figura 2.** Evolución microestructural por MEB (a) micrografía para la muestra a 700 °C; (b) micrografía para la muestra sinterizada a 1200 °C (c) micrografía para la muestra sinterizada a 1275 °C.

Nuestra siguiente caracterización consiste en corroborar las líneas espectrales  $M_{2,3}$  del Zr,  $M_{4,5}$  del Ba (no mostrados),  $L_{2,3}$  del Ti y del Ca, así como, las características de la línea K del Oxígeno por EELS. Los resultados experimentales están en acorde con lo publicado en la literatura [6]. La interpretación de la línea  $L_{2,3}$  se realizó con un cálculo multiplete que incluye los efectos de campo cristalino usando el código CTM4XAS [7]. En el panel (a) de la Figura 3 se muestra la estructura de la línea  $L_{2,3}$  del  $\text{Ti}^{4+}$  (configuración  $3d^0$ ) dominada por el desdoblamiento espín-orbita  $L_3+L_2$  debido a las transiciones de los electrones de las capas  $2p_{3/2}$  (461 eV) y  $2p_{1/2}$  (466 eV) a los orbitales d desocupados en la banda de conducción. También se puede notar el desdoblamiento en las componentes  $L_3$  y  $L_2$  debido a los efectos del campo cristalino, es decir, la presencia de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  en simetría octaédrica  $O_h$ . El valor del campo cristalino usado en el cálculo es  $10Dq = 2.15$  eV. Una interpretación semejante fue usada para la línea  $L_{2,3}$  del  $\text{Ca}^{2+}$ . Sin embargo, el valor de  $10Dq$  usado fue -0.9 eV; de acuerdo a lo que reporta F. M. F. de Groot y col. [8] el valor negativo se debe a la coordinación octaédrica del ion de Ca. En los paneles (a) y (b) de la Figura 3 se observan los resultados experimentales (línea con puntos) y el traslape del perfil calculado (línea continua). Las líneas verticales indican la posición con intensidad relativa de cada transición desde su estado base. Las siete transiciones observadas se convolucionaron con una función Lorentziana (indicada en la parte superior para el  $\text{Ti}^{4+}$ ), en el caso del  $\text{Ca}^{2+}$  fue 0.2 eV. El ancho de la Lorentziana emula el tiempo de vida de la transición. Luego estas se convolucionan con una función Gaussiana con un ancho a la altura media de 1.0 eV, el cual se asocia a la resolución del detector. Por otro lado, el desdoblamiento del campo cristalino también se refleja en la estructura de la línea K del Oxígeno (Figura 3c). Esta línea se caracteriza por las transiciones de los estados 1s del Oxígeno a los estados desocupados 2p del Oxígeno. Las etiquetas A, B y C se atribuyen a la hibridización entre los estados 2p del Oxígeno y 3d del Ti. Las etiquetas D y E se atribuyen a la hibridización de los estados 2p del Oxígeno con los 3d del Ca y 5d de Ba. La separación entre las etiquetas A y B es de aproximadamente 2.2 eV, valor que coincide con el desdoblamiento del campo cristalino de la línea  $L_{2,3}$  del Ti. Este valor es una de las evidencias de la hibridización de los orbitales 2p del Oxígeno con los orbitales 3d del Ti.



**Figura 3.** Análisis de los espectros por pérdida de energía de los electrones para las línea espectral  $L_{2,3}$  de (a)  $Ti^{4+}$  y (b)  $L_{2,3}$  del  $Ca^{2+}$ . (c) Proyección de la densidad de estados del Ba, Ti, Zr y Ca en la línea K de Oxígeno.

La rugosidad de la superficie de las muestras tratadas térmicamente fueron realizados por MFA (Figura 4a), esta confirman la presencia de poros en la etapa de estabilización de la fase tetragonal con un tamaño de partículas en la escala nanométrica. Este resultado se confirmó por MET obteniéndose una distribución homogénea de formas circulares y de un tamaño en promedio de  $\sim 40$  nm (Figura 4b). Las muestras sinterizadas exhiben formas poligonales, manteniendo la presencia de porosidad. Este resultado sustenta lo observado por MEB. El coeficiente de piezoelectricidad,  $d_{33} = 45$  pC/N determinado para la muestra sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$  está en acuerdo con lo reportado en la literatura [9]. Sin embargo, la presencia de la porosidad se hace evidente en la muestra sinterizada a  $1275^\circ\text{C}$  con una disminución del  $d_{33} = 130$  pC/N.



**Figura 4.** (a) Micrografía por MFA para la muestra a  $700^\circ\text{C}$ . (b) Micrografía MET (c) difracción de electrones de área selecta, ambos para la muestra a  $700^\circ\text{C}$ . (d) Curvas de histéresis ferro eléctrica para las muestras sinterizadas.

Por otro lado, las cantidades determinadas para Pr, Ps y Hc (Figura 4d) disminuyen a medida que el material es sinterizado a mayor temperatura. Esto es debido a que disminuye la densificación del material.

**Tabla 1.** Microanálisis global por EDX/MEB, valores experimentales (Exp.) y calculados (Cal.) Los valores se promediaron sobre 5 microanálisis.

Elemento	Exp. % peso	Cal. % peso	Exp. % atómico	Cal. % atómico
Ba L	54.3	54.25	17.9	18.00
Ti K	17.5	18.90	16.6	17.90
O K	21.6	21.07	61.2	60.00
Zr L	4.9	4.00	2.4	1.99
Ca K	1.7	1.76	1.9	1.99

#### 4. Conclusiones

Se obtuvo el compuesto libre de plomo BCZT incorporando el Ti y Zr quelados:  $\text{TiO}(\text{AcAc})_2$  y  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$  como materiales precursores. Para evitar la precipitación del Ba en forma de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  se usó EDTA. Los refinamientos de los patrones DRX mostraron la coexistencia de las fases tetragonal y romboedrales en la muestra sinterizada a 1275 °C. La composición química del material está en acuerdo con los valores en % en peso. La microestructura confirmó la presencia de porosidad debido a la cual disminuyeron las propiedades piezoeléctricas del material. Esto demanda trabajar en la densificación del material a través de una molienda para lograr una mayor densificación en la etapa de sinterización. Se encontró un buen acuerdo en la interpretación EELS para la línea  $L_{2,3}$  del  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en simetría  $O_h$  usando el cálculo multiplete con efectos del campo cristalino.

#### 5. Agradecimientos

G. Herrera agradece el apoyo SNI I-CONACyT. GH, AR and LF agradecen el apoyo del proyecto Cátedra CONACyT No. 2563. Los autores también expresamos nuestro agradecimiento al M. en C. D. Lardizabal-Gutiérrez, M. en C. Pedro Pizá, M. en C. Karla Campos y al M. en C. Oscar Solís-Canto.

#### 6. Referencias

- [1] Setter, N. Damjanovic, D. Eng, L. Fox, G. Gevorgian, S. Hong, S. Kingon, A. Kohlstedt, H. Park, N. Y. Stephenson, G. B. Stolitchnov, I. Tagansteve, A. K. Taylor, D. V. Yamada, T. Streiffner, S. J. Appl. Phys. **2006** 100 051606.
- [2] Liu, W. Ren, X. Phys. Rev. Lett. **2009** 103 257602.
- [3] Brinker, C. J. Scherer, G. W. **1990**. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press. USA
- [4] Harizanov, O. A. Mater. Lett. **1998** 34 232-236.
- [5] Rodríguez-Carvajal, J. Roisnel, T. *Commission on powder diffraction, international union of crystallography. Newsletter* **1998** 20 35.
- [6] Völtzke, D. Gablenz, S. Abicht, H.-P. Schneider, R. Pippel, E. Woltersdorf, J. Mater. Chem. Phys. **1999** 61 110-116.
- [7] Stavitski, E. de Groot, F.M.F. Micron **2010** 41 687-694.
- [8] de Groot, F.M.F. Fuggle, J.C. Thole, B.T. Sawatzky, G. A. Phys Rev B **1990** 41 928-937.
- [9] Reyes-Montero, A. Pardo, L. López-Juárez, R. Gonzalez, A. M. Cruz, M. P. Villafuerte-Castrejón, M. E. J. Alloys. Compds. **2014** 584 28-33.