

УДК 621.762+546.831+541.4

## МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС, КОНСОЛИДИРОВАННОЙ ИЗ НАНОПОРОШКА

*Приседский В.В., Погибко В.М.*

*Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина  
Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, Украина  
E-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua*

Компактные поликристаллические образцы цирконата-титаната свинца (ЦТС) получены спеканием нанокристаллического ( $d_{cp}=25$  нм) порошка  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ , синтезированного термическим разложением оксалатного прекурсора. Консолидированная из нанопорошков пьезокерамика ЦТС спекается при более низких (на 300–350 °С) температурах и имеет более высокие (на 25–45%) диэлектрические и пьезоэлектрические свойства по сравнению с образцами, полученными по традиционной керамической технологии. Повышение свойств связано с формированием в консолидированных образцах двухуровневой зереной микроструктуры. Нанокристаллиты, разделенные малоугловыми границами, объединяются в значительно более крупные микрокристаллические зерна, разделенные большеугловыми границами, что способствует увеличению подвижности сегнетоэлектрических доменных стенок.

**Ключевые слова:** нанопорошок, консолидация, спекание, пьезокерамика, цирконат-титанат свинца, электрофизические свойства.

**PACS:** 81.07. ±b

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим высоким электрофизическим свойствам твердые растворы ЦТС [1, 2] на протяжении десятков лет составляют основу наиболее широко применяемых сегнето- и пьезокерамических материалов. Ниже сегнетоэлектрической температуры Кюри  $T_C$  они обладают нецентросимметричной перовскитовой структурой и многие свойства обнаруживают максимум в области морфотропной фазовой границы (вблизи состава  $Pb(Ti_{0,48}Zr_{0,52})O_3$ ), на которой при изменении соотношения Ti/Zr происходит переход от тетрагонального к ромбоэдрическому искажению элементарной ячейки.

Величина  $T_C$  свободных частиц нанопорошков перовскитовых оксидов снижается с уменьшением размера кристаллитов  $d_k$ , свидетельствуя о подавлении сегнетоэлектрического состояния в нанодиапазоне [3–6]. В этом же направлении усиливается релаксорный характер, в частности, размытие температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  [4–6]. По данным [4] критический размер  $d_k$ , отвечающий полному подавлению сегнетоэлектрических свойств в порошках  $Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$ , лежит около 40 нм при комнатной температуре. Особое значение эта проблема имеет для разработки наноконденсаторов для сверхминиатюрных устройств записи информации [7].

Менее изучены свойства наноструктурной керамики ЦТС, консолидированной из нанокристаллических порошков. На образцах  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,47}\text{Zr}_{0,53})\text{O}_3$ , полученных золь-гель методом и консолидированных спеканием, отмечается рост относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_0$  при уменьшении размера кристаллитов от 150 до 40 нм [4]. В работе [8] изучены основные сегнето- и пьезоэлектрические свойства образцов  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,50}\text{Zr}_{0,50})\text{O}_3$ , полученных горячим прессованием нанокристаллических порошков со средним размером исходных частиц 30 нм:  $\epsilon/\epsilon_0(300 \text{ K})=1100$ ; остаточная поляризация  $P_R=0,25 \text{ Кл/м}^2$ ; коэффициент электромеханической связи  $k_p=0,5$ ; пьезомодуль  $d_{33}=180 \text{ пКл/Н}$  [16]. Эти результаты близки к свойствам образцов ЦТС, полученных по традиционной технологии твердофазного синтеза. В отличие от пленочных сегнетоэлектрических изделий, возможности выигрыша в свойствах на наноструктурных объемных образцах остаются неясными.

В настоящей работе компактная наноструктурная пьезокерамика ЦТС составов  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}_3+0,007 \text{ MnO}_2$  получена консолидацией нанокристаллического порошка ( $d_k=25 \text{ нм}$ ), изучены кинетика спекания и роста зерен в образцах, микроструктура и электрофизические свойства консолидированной керамики.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Нанокристаллические порошки ЦТС получены термическим разложением оксалатного прекурсора [9, 10]. Порошкообразный образец синтезированного [10] оксалатного прекурсора  $\text{Pb}[(\text{Ti}_{0,48}\text{Zr}_{0,52})\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  размещали слоем толщиной 4 мм в алундовом тигле и помещали в печь с силитовыми нагревателями КО-14. Термический режим включал нагрев со скоростью  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $370^\circ\text{C}$ , изотермическую выдержку при  $370^\circ\text{C}$  в течение 45 мин, затем быстрый нагрев в высокоградиентном температурном поле от 370 до  $750^\circ\text{C}$ , выдержку 45 мин при максимальной температуре  $750^\circ\text{C}$ , а затем охлаждение с печью.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении. Средний размер кристаллитов  $d_k$  определяли как диаметр областей когерентного рассеяния (ОКР) из величин уширения рентгеновских рефлексов по уравнению Шеррера:  $d_k = K_{hkl} \lambda / (2\beta \cdot \cos\theta)$ , где  $K_{hkl}$  – постоянная Шеррера;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  – истинное физическое уширение рентгеновского пика на половине его высоты;  $\theta$  – угол отражения.

Морфологию и размер частиц порошков исследовали на трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ) JEM 200A (JEOL) и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL TSM-T30. Кривые усадки материала при спекании снимали на dilatометре DIL 402 PC.

Диэлектрические свойства (ёмкость, проводимость и диэлектрические потери) порошков и керамических образцов изучали на измерителе LCR типа Е 7-8 на частоте 1 кГц и выходном напряжении менее 1 В. Пьезоэлектрические свойства измеряли методом резонанса-антирезонанса на образцах в виде дисков  $\varnothing 20 \times 1 \text{ мм}$  на частоте 1 кГц. Образцы поляризовали в полиэтилсилоксановой жидкости в поле

4 кВ/мм при 120–150°C в течение 30 мин, после чего охлаждали в поле до комнатной температуры.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены электронномикроскопические (ТЭМ) снимки нанокристаллического порошка ЦТС состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 + 0,7$  мол.%  $\text{MnO}_2$ , синтезированного путем термолиза оксалатного прекурсора (45 мин. обжига при максимальной температуре 750°C). Для съемки порошок свободно засыпали на напыленную углеродную подложку. Частицы достаточно однородны по размеру, средний размер (по методу хорд) составляет  $\langle d_r \rangle = 23$  нм, а форма в большинстве случаев близка к эквиполярно-полиэдрической.

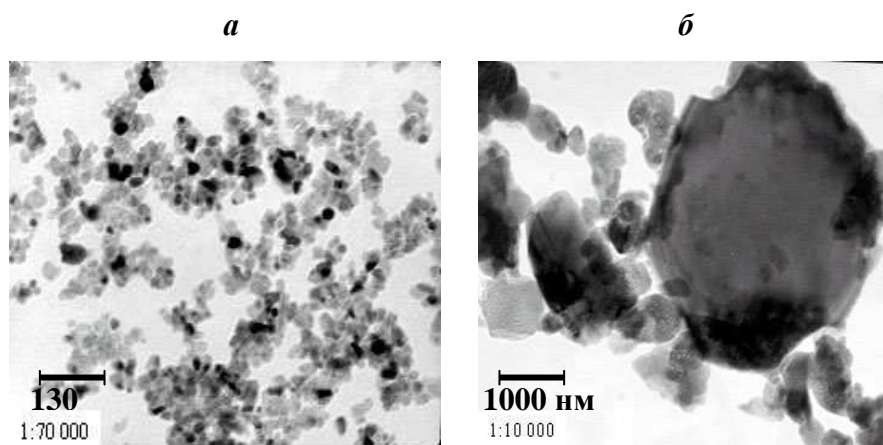


Рис.1. Электронномикроскопические снимки порошков ЦТС, синтезированных из оксалатного прекурсора (а) и традиционным керамическим методом (б).

По данным РФА синтезированный нанокристаллический порошок – однофазный перовскит. Средний размер кристаллитов (ОКР) по измерениям уширения рентгеновских рефлексов равен 25 нм, что близко к результатам ТЭМ.

Из синтезированного порошка формовали и спекали керамические изделия в виде дисков  $\varnothing 10 \times (1-1,5)$  мм. Высокая дисперсность, однородность по размеру и значительная межчастичная адгезия создают значительные препятствия при формовании нанокристаллических порошков. Как видно из кривых прессования (рис.2), общая пористость  $\theta$  нанокристаллического порошка, спрессованного без связки под давлением 300 МПа, остается выше 45%, а такие прессовки легко рассыпаются. Для сравнения, пористость прессовки керамической шихты ЦТС по традиционной технологии при том же давлении составляет 25%. Для получения удовлетворительных результатов на стадии формования потребовался подбор жидких связок на основе ПАВ, обеспечивающих скольжение и вращение нанокристаллитов, а также повышение давления прессования выше 600 МПа. Лучшие результаты получили, используя комплексную связку на основе растворов дибутилсебацата (ДБС) и поливинилбутирала (ПВБ) в ацетоне.

Дилатометрические кривые линейной усадки (рис. 3), свидетельствуют о значительном снижении температуры спекания нанокристаллического порошка ЦТС по сравнению с традиционной технологией.

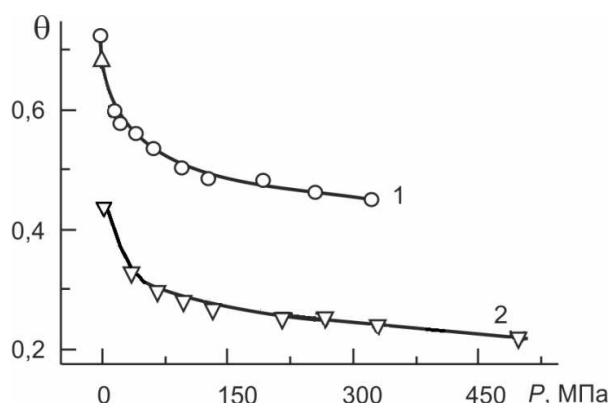


Рис. 2. Кривые прессования nano- (1) и микро- (2) кристаллического порошков ЦТС.

В политермическом режиме при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  усадка прессовок нанокристаллического ЦТС завершается до  $900^{\circ}\text{C}$ , т.е. на  $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$  ниже, чем для образцов, полученных по керамической технологии. Уже через полтора часа спекания при  $850^{\circ}\text{C}$  суммарная остаточная пористость образцов снижается до нескольких процентов, то есть до величины, характерной для качественных образцов свободно спеченной пьезокерамики ЦТС.

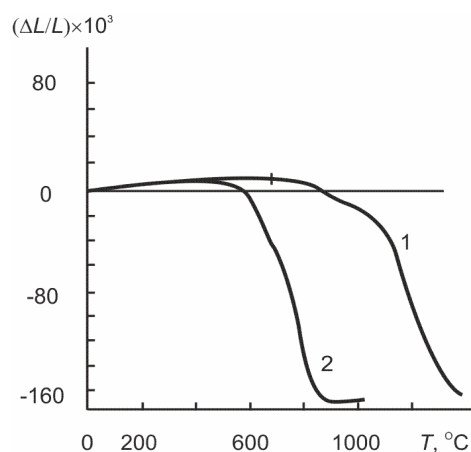


Рис. 3. Дилатометрические кривые при спекании образцов ЦТС: 1 – традиционный керамический метод; 2 – нанокристаллический порошок. Скорость нагрева –  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Компактирование нанокристаллических порошков открывает путь к снижению их высокой поверхностной энергии путем переориентации (вращений,

проскальзываний) соседних частиц и появлению значительно более крупных зеренных образований, внутри которых исходные кристаллиты ориентационно коррелированы. Электронно-микроскопические (СЭМ) снимки (рис. 4) показывают, что в температурном интервале спекания такие процессы после некоторого индукционного периода приводят к формированию и последующему росту зерен микрометрового диапазона.

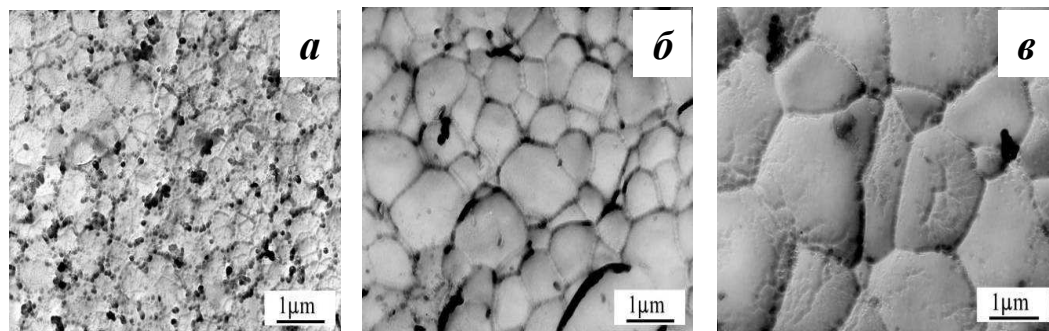


Рис. 4. Формирование и рост микрокристаллических зерен при спекании нанокристаллического ЦТС при 850°C. Время выдержки, мин: *a* – 30; *б* – 60; *в* – 180.

Схематически этот процесс показан на рис. 5. Зерна микрометрового диапазона появляются не в результате нормального роста исходных нанокристаллических частиц, а в результате их переориентации и объединения.

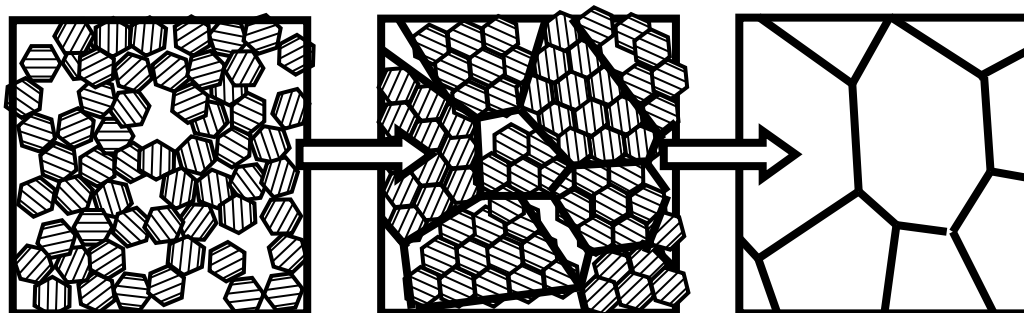


Рис. 5. Схема переориентаций нанокристаллитов, образования и роста микрометровых зерен в компакте нанокристаллов ЦТС.

В результате микроструктура спеченных образцов включает как наноразмерные кристаллиты ( $d_k$ ), разделенные малоугловыми границами и генетически связанные с частицами исходных нанокристаллических порошков, так и разделенные большеугловыми границами зерна микрометрового размера ( $d_3$ ). Наноразмерные кристаллиты экспериментально определяются как области когерентного рассеяния (ОКР). Для удобства в дальнейшем мы будем называть кристаллитами только первые, а зернами – вторые из указанных элементов зернистой микроструктуры.

Отдельные наноразмерные кристаллиты (ОКР) внутри сформировавшихся зерен не теряют полностью своей индивидуальности и также подвержены росту при повышении температуры. Однако кинетика роста кристаллитов и зерен существенно различна (рис. 6). На начальной стадии спекания при 850°C средний размер кристаллитов ( $d_k$ ) быстро, за 30 мин, изменяется от начального размера в 25 до 45 нм, а затем резко замедляется при дальнейшей выдержке. В отличие от этого, рост микрометровых зерен ( $d_z$ ) со временем не тормозится так резко.

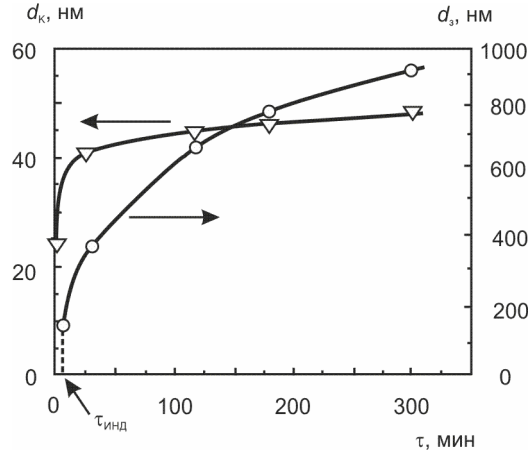


Рис. 6. Кинетика роста зерен  $d_z$  и кристаллитов  $d_k$  при спекании нанокристаллического ЦТС при 850°C.

На рис. 7 сопоставлена кинетика уплотнения (снижения общей остаточной пористости  $\theta$ ) и кинетика роста зерен при свободном спекании прессовок нанокристаллического порошка ЦТС.

Кинетика роста зерен в интервале 750-950°C, как видно из наклонов графиков для  $d_z$  в двойных логарифмических координатах (рис. 7б), следует степенному закону с показателем 1/3, что соответствует модели роста за счет объемной диффузии по уравнению:

$$d_z^3 - d_{z(0)}^3 = A(T) \cdot \tau$$

Линеаризация кинетических кривых уплотнения в полулогарифмических координатах (рис. 7а) показывает возможность ее описания уравнением

$$\Theta_0 - \Theta = B(T) \ln \tau = \frac{N \cdot \sigma \cdot D \cdot a^3}{A \cdot kT} \cdot \ln \tau$$

предложенным Коблом [11] для модели уплотнения за счет объемной диффузии в переходной и конечный периоды спекания при одновременном росте зерен по кубическому закону. Здесь:  $N$  – численный коэффициент;  $D$  – коэффициент диффузии;  $a$  – период решетки. Рассчитанная кажущаяся энергия активации уплотнения при спекании прессовки нанокристаллического порошка ЦТС

составляет  $E_A=75\pm 4$  кДж/моль по сравнению со 140 кДж/моль при спекании прессовок керамической шихты традиционным методом [12].

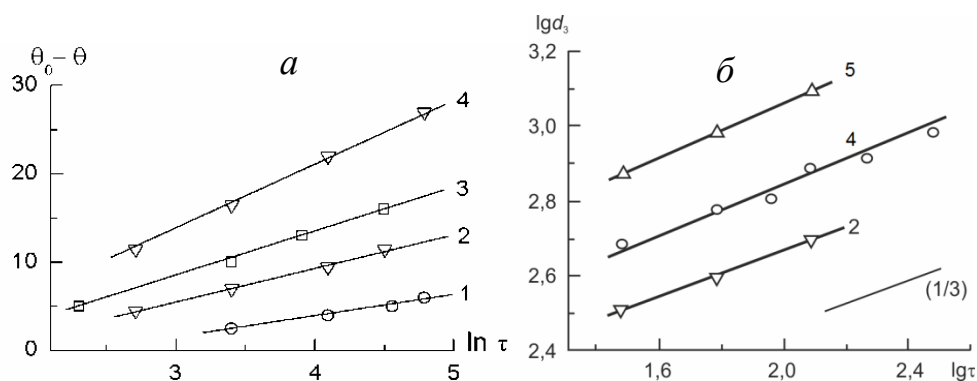


Рис. 7. Линеаризация кинетики уплотнения (а) и роста зерен (б) при спекании нанокристаллического ЦТС. Температура, °С: 1 – 700; 2 – 750; 3 – 800; 4 – 850; 5 – 950.

Области когерентного рассеяния (ОКР) существуют во всех моно- и поликристаллических материалах. Особенностью и реальным преимуществом керамики ЦТС, полученной компактированием нанопорошков, является контролируемое обеспечение нанометрового размера кристаллитов (ОКР) и, тем самым, наноструктурного характера консолидированного материала.

На рис. 8 показана схема двухуровневой зернистой структуры в керамике, полученной из нанопорошка. Толстой сплошной линией показан небольшой участок большеугловой границы, разделяющей зерна, состоящие из большого количества наноразмерных кристаллитов. Такая граница служит стопором для движения сегнетоэлектрической доменной границы (на схеме внизу показаны  $180^\circ$  доменные стенки). По обе стороны границы направления спонтанной поляризации в доменах различаются на значительный угол. Чем больше размеры зерен  $d_3$ , тем меньше стопоров для доменных границ и тем выше свойства, определяемые их подвижностью. Справа на схеме показано, что малоугловые границы кристаллитов внутри зерен формируются как дислокационные стенки. Такие границы не могут играть роль эффективных стопоров для сегнетоэлектрических доменных стенок. В то же время, создаваемые дислокациями (и дисклинациями) искажения и поля упругих напряжений облегчают локальные переходы между тетрагональной и ромбоэдрической фазами в сегнетоэлектрическом состоянии ЦТС. Аналогично морфотропной границе, этот эффект приводит к повышению сегнетоэлектрических свойств. Чем больше таких областей внутри зерна, то есть, чем меньше размеры кристаллитов  $d_k$ , тем выше свойства. Таким образом, электрофизические свойства сегнетокерамики должны зависеть от соотношения  $d_3/d_k$  размеров зерен и кристаллитов.

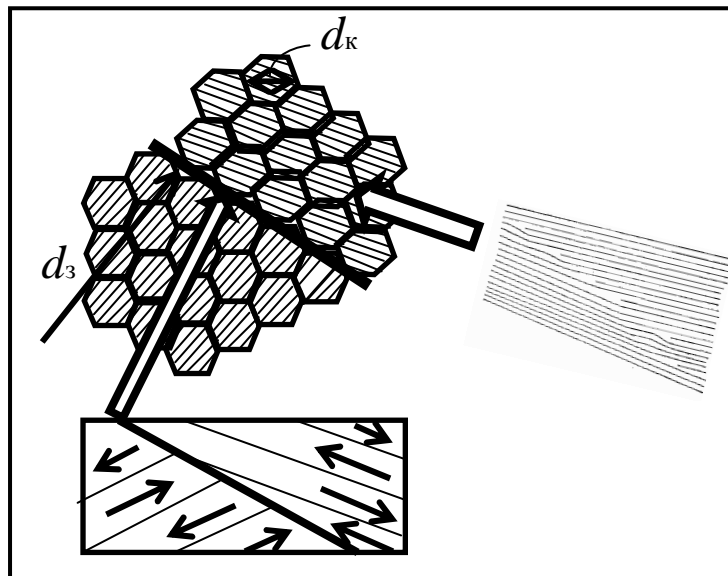


Рис. 8. Схема больше- и малоугловых границ в консолидированной наноструктурной пьезокерамике.

Как видно из данных таблицы, электрофизические свойства пьезокерамики  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ , консолидированной из нанокристаллических порошков (нк), существенно выше, чем у керамики, полученной традиционным методом (тм): по пьезомодулям  $d_{31}$  и  $d_{33}$  на 25–30%, по относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  – на 45%. Улучшаются также коэффициент электромеханической связи  $K_p$ , механическая добротность  $Q_m$ , диэлектрические потери  $\text{tg } \delta$ .

Электрофизические свойства полученной из нанопорошка пьезокерамики  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ , легированной 0,7 мол.%  $\text{MnO}_2$  позволяют ей конкурировать с значительно более сложной по составу промышленной пьезокерамикой ЦТССтЗ.

Высокие диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезокерамики ЦТС, полученной из нанокристаллических порошков, подтверждают, что наноразмерные кристаллиты в пределах одного микроразмерного зерна являются связанными – их малоугловые границы не препятствуют объединению атомных колебаний в единый ансамбль осцилляторов в пределах одного сегнетоэлектрического домена.

Этим консолидированная керамика отличается от смеси свободных нанокристаллитов, в которой снижение размеров частиц приводит к снижению температуры Кюри и подавлению сегнетоэлектрических свойств. В то же время локальные механические напряжения на развитых поверхностях раздела нанокристаллитов, в частности, на дислокациях и дисклинациях, в ЦТС могут приводить к образованию псевдоморфотропных областей, облегчению движения доменных стенок, переориентаций поляризации и повышению связанных с этим электрофизических свойств. В керамике ЦТС, консолидированной из



нанокристаллического порошка, такие поверхности раздела более развиты, чем в образцах, полученных по традиционной технологии.

**Таблица**

**Электрофизические свойства пьезокерамики ЦТС, полученной из нанокристаллического порошка (нк) и традиционным методом (тм)**

Образцы и параметры микроструктуры	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$\text{tg } \delta$	$K_p$	$Q_m$	$d_{31}$ , пКл/Н	$d_{33}$ , пКл/Н	$T_c$ , °С
Pb(Zr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> )O <sub>3</sub> , (нк) ( $d_3 = 0,65$ мкм, $d_k = 45$ нм)	1100 ± 60	0,0030	0,54	650	120 ± 5	270 ± 10	385
Pb(Zr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> )O <sub>3</sub> , (тм) ( $d_3 = 7$ мкм, $d_k = 200$ нм)	760 ± 70	0,0040	0,52	500	90 ± 7	220 ± 15	385
Pb(Zr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> )O <sub>3</sub> + 0,7% мол. MnO <sub>2</sub> , (нк)	1250 ± 75	0,0035	0,58	1100	160 ± 8	500 ± 30	385
ЦТССТЗ (тм)	1400 ± 90	0,0055	0,55	>800	140 ± 10	295 ± 35	290

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Компактные образцы пьезокерамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) получены консолидацией нанопорошка Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub> ( $d_{cp} = 25$  нм) путем спекания при температурах на 300–350°C более низких, чем по традиционной керамической технологии. Кинетика спекания и роста зерен соответствует модели уплотнения за счет объемной диффузии при одновременном росте зерен по кубическому закону.
2. При спекании керамики создается двухуровневая зернистая микроструктура: наноразмерные кристаллиты, разделенные малоугловыми границами и генетически связанные с частицами нанопорошка, а также разделенные большеугловыми границами более крупные зерна. Последние образуются не в результате обычного рекристаллизационного роста исходных нанокристаллических частиц, а путем объединения многих ( $10^3$ – $10^4$ ) кристаллитов, коррелированно изменивших под действием высокой поверхностной энергии свои ориентации путем проскальзываний и поворотов. Более развитая поверхность нанокристаллитов (ОКР) внутри более крупных микрокристаллических зерен приводят к более высоким электрофизическим свойствам пьезокерамики ЦТС, спеченной из нанопорошков, по сравнению с полученной традиционным керамическим методом.

### Список литературы

1. Jaffe В. Piezoelectric properties of lead zirconate – lead titanate solid-solution ceramics / В. Jaffe, R.S. Roth, and S. Marzullo // J. Appl. Phys. – 1954. – Vol. 25, No. 6. – P. 809-810.
2. Приседский В.В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики АПВІVO3 / В.В. Приседский – Донецк: Ноулидж, 2011. – 267 с.
3. Глинчук М.Д. Наноферроики / М.Д. Глинчук, А.В. Рагуля. – Киев: Наука, 2009. – 275с.
4. Praveenkumar В. Size effect studies on nanocrystalline Pb(Zr0.53Ti0.47)O3 synthesized by mechanical

- activation route / B. Praveenkumar, G. Sreenivasalu, H.H. Kumar, D.K. Kharat, M. Balasubramanian, B.S. Murty // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 117. – P. 338-342.
- Banerjee A. Free-standing lead zirconate titanate nanoparticles: low-temperature synthesis and densification / A. Banerjee, S. Bose // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16. – P. 5610-5615.
  - Zhu W. Low temperature processing of nanocrystalline lead zirconate titanate (PZT) thick films and ceramics by a modified sol-gel route / W. Zhu, Z. Wang, C.Zhao, O.K. Tan, H.H. Hng // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41. – P. 6969-6975.
  - Han H. Nanostructured Ferroelectrics: Fabrication and structure-property relations / H. Han, Y. Kim, M. Alexe, D. Hesse, W. Lee // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 4599-4613.
  - Surowiak Z. Properties of nanocrystalline ferroelectric PZT ceramics / Z. Surowiak, M.F. Kupriyanov, D. Czekaj // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol.21. – P. 1377-1481.
  - Рагуля А.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. / А.В. Рагуля, О.О. Василькив, В.В. Скороход, Н.В.Даниленко // Порошковая металлургия. – 1998. – № 3/4. – С. 12-20.
  - Погибко В.М. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария / В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л. Сидак // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С. 110-115.
  - Coble R.L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts / R.L.Coble // J. Appl. Phys. – 1961. – V.32. – No.5. – P.793-799.
  - Приседский В.В. Кинетика начальной стадии спекания керамики цирконата-титаната свинца / В.В.Приседский, Л.Г.Гусакова, В.В.Климов // Ж. неорган.материалы. – 1976. – Т.12, №11. – С.1995-1999.

**Приседський В.В. Мікроструктура і властивості п'єзокераміки ЦТС консолідованої з нанопорошку / В.В.Приседський В.В., В.М. Погібко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 301-312.**

Компактні керамічні зразки цирконату-титанату свинцю (ЦТС) одержані спіканням нанокристалічного ( $d_{cp}=25$  нм) порошку  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ , синтезованого термічним розкладом оксалатного прекурсору. Консолідована з нанопорошку п'єзокераміка ЦТС спікається при низких (на 300–350°C) температурах і має вищі (на 25-45 %) діелектричні і п'єзоелектричні властивості порівняно зі зразками, одержаними за традиційною керамічною технологією. Підвищення властивостей пов'язано з формуванням в консолідованих зразках дворівневої зеренної мікроструктури. Нанокристаліти, розділені малокутовими границями, об'єднуються у значно крупніші мікроструктурні зерна, розділені великокутовими границями, що сприяє підвищенню рухомості сегнетоелектричних доменних стінок.

**Ключові слова:** нанопорошок, консолідація, спікання, п'єзокераміка, цирконат-титанат свинцю, електрофізичні властивості.

## MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF PZT PIEZOCERAMICS CONSOLIDATED FROM NANOPOWDER

*Prisedsky V.V., Pogibko V.M.*

*Donetsk national technical university, STC Reaktivelektron, Donetsk, Ukraine*

*E-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua*

Compact ceramic specimens of lead zirconate-titanate (PZT) have been fabricated by sintering nanocrystalline  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  and also  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3+0.007 MnO_2$  powders synthesized by thermal decomposition of oxalate precursor. Based on the established scheme of the decomposition, routes of the synthesis of the perovskite phase through low-temperature branches of the process were determined. According to electron

microscopic (TEM) studies and observed broadenings of reflexes in X-ray diffraction patterns, synthesized PZT powder is a single-phased perovskite with the average crystallite size 25 nm.

For better compaction nanopowder by pressing, the composition of liquid binder was chosen based on surface-active substances. The binder enhances sliding and rotation of nanocrystalline particles in pressed pellets. Conditions of nanopowder cold compaction have been established. The kinetics of densification and grain growth during sintering agrees with the model of densification via the lattice diffusion in intermediate and final stages of sintering with concurrent grain growth according to the cubic law. PZT ceramic specimens consolidated from nanopowders are sintered at lower (by 300–350°C) temperatures. The process of consolidation of nanocrystalline powder in the course of sintering brings about much larger, sub- and micrometer-sized grains. These larger grains form not as a result of normal grain growth of initial nanoparticles, but as a consequence of their sliding, reorientation and merging many ( $10^3$ – $10^4$ ) crystallites under the influence of their high boundary energy. As a result, a two-level grain microstructure develops in ceramics: nanosized crystallites surrounded with low-angle boundaries and genetically ascending from initial nanoparticles and also larger microsized grains separated with large-grain boundaries.

Sintering PZT ceramics from nanocrystalline powders assures a controlled dimension of crystallites (RCS) inside the nanometer range and, in this way, a nanostructured character of the consolidated ceramics. Obtained in this way nanostructured PZT piezoceramics have higher (by 25–45%) dielectric and piezoelectric properties as compared to samples fabricated by conventional solid-state technology. Local mechanical stresses on expanded boundary surfaces of nanocrystallites, in particular at dislocations and disclinations, produce a pseudomorphotropic effect, contributing to enhancement of movements of ferroelectric domain walls and reorientations of the polarization, increasing in such way related ferroelectric and piezoelectric properties.

**Key words:** sintering, consolidation, nanocrystalline powder, piezoceramics, lead zirconate-titanate, electrophysical properties.

### References

1. Jaffe B., Roth R.S., and Marzullo S., Piezoelectric properties of lead zirconate – lead titanate solid-solution ceramics, *J. Appl. Phys.*, **25**, 809 (1954).
2. Prisedsky V.V., *Nonstoichiometric ferroelectrics  $A^{II}B^{IV}O_3$* , 267 p. (Donetsk, Knowledge, 2011).
3. Glinchuk M.D., Ragulya A.V., *Nanoferroics*, 275 p. (Kiev, Naukova Dumka, 2009).
4. Praveenkumar B., Sreenivasalu G., Kumar H.H., Kharat D.K., Balasubramanian M., Murty B.S., Size effect studies on nanocrystalline  $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$  synthesized by mechanical activation route, *Mater. Chem. Phys.*, **117**, 338 (2009).
5. Banerjee A., Bose S., Free-standing lead zirconate titanate nanoparticles: low-temperature synthesis and densification, *Chem. Mater.*, **16**, 5610 (2004).
6. Zhu W., Wang Z., Zhao C., Tan O.K., Hong H.H., Low temperature processing of nanocrystalline lead zirconate titanate (PZT) thick films and ceramics by a modified sol-gel route, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6969 (2002).
7. Han H., Kim Y., Alexe M., Hesse D., Lee W., Nanostructured Ferroelectrics: Fabrication and structure-property relations, *Adv. Mater.*, **23**, 4599 (2011).

8. Surowiak Z., Kupriyanov M.F., Czekaj D., Properties of nanocrystalline ferroelectric PZT ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1377 (2001).
9. Ragulya A.V., Vasylykiv O.O., Skorokhod V.V., Danilenko N.V., Synthesis and sintering of Nanocrystalline powder of barium titanate under nonisothermal conditions, *Powder Metallurgy*, No. **3/4**, 12 (1998).
10. Pogibko V.M., Prisedsky V.V., Sidak I.L., A study of the mechanisms of thermal decomposition of oxalate precursor of barium titanate, *Voprosy khimii i chim. technologii*, No. **1**, 110 (2010).
11. Coble R.L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts, *J. Appl. Phys.*, **32**, 793 (1961).
12. Prisedsky V.V., Gusakova L.G., Klimov V.V., Kinetics of initial period of sintering of PZT ceramics, *Izv. AN SSSR. Neorg. Mater.*, **12**, 1995 (1976).

*Поступила в редакцию 28.08.2013 г.*