

Raport științific 2020-2021

Obiectivul principal al acestui proiect este dezvoltarea unui element piezoceramic din PZT pentru muniția lansatoarelor de grenade, proiectat să îndeplinească parametrii ceruți de fabricant. Acest element PZT este menit să înlocuiască accelerometrele actuale, bazate pe BaTiO₃, folosite în prezent în industria militară. Proiectul se axează pe producerea, caracterizarea și optimizarea unor materiale performante de tip PZT și va fi finalizat prin realizarea unui prototip funcțional al elementului piezo.

Prepararea materialelor ceramice (Act. 1.1-1.2 și Act 2.1-2.4).

Au fost preparate materialele cu următoarele compoziții:

i) $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.48}Ti_{0.47})O_3$ unde $x = 0.96; 0.98; 1; 1.02; 1.04$, denumite PZT1-PZT5.

Compoziția PZT4 a fost preparată și cu adaos de 0.5 % Bi₂O₃ și 0.15 % Ce₂O₃ având abrevierea PZT6.

ii) $PbTi_{0.38}Zr_{0.4}Mn_{0.2}Nb_{0.03}O_3$ denumită PZT7

iii) $PbTi_{0.47}Zr_{0.50}Mn_{0.01}Nb_{0.02}O_3$ denumită PZT8 compoziție adițională celor prevăzute în proiect.

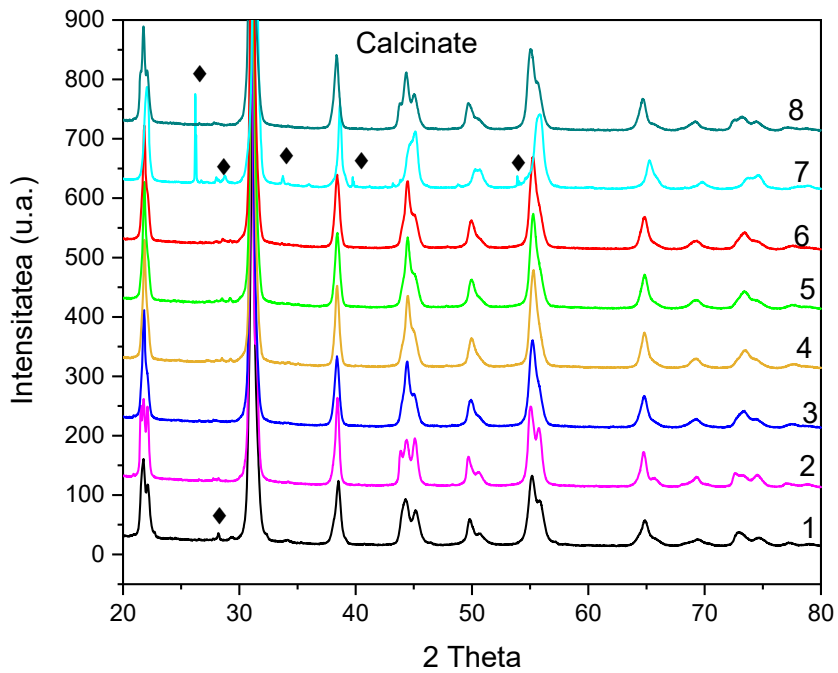
2020

În cadrul etapei din 2020 (Act. 1.1-1.2) au fost sintetizate pulberi ceramice, măcinate și calcinate de $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.48}Ti_{0.47})O_3$ cu $x = 0.96$ și $x = 0.98$. Modul de preparare, valabil pentru toate compozițiile, este descris mai jos.

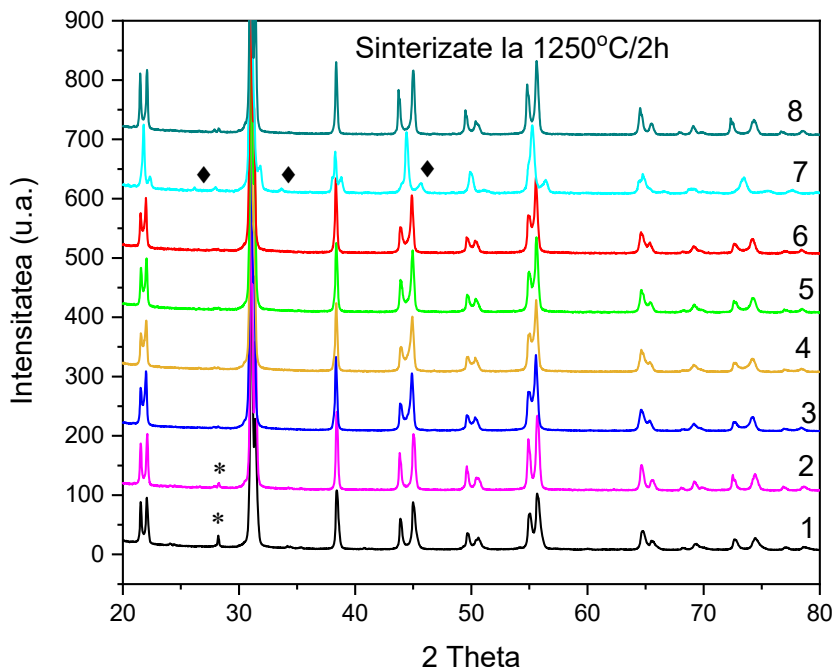
2021

Toate celelalte activități, descrise mai jos au fost efectuate în cadrul etapei din 2021.

Sinteza tuturor materialelor folosite în proiect s-a făcut prin metoda reacției în fază solidă a materiilor prime pornind de la precursori oxidici sau carbonați. Omogenizarea materiilor prime (Pb₃O₄, TiO₂, ZrO₂, MnCO₃, Sb₂O₃) s-a făcut într-o moară cu bile, în alcool etilic, la 150 rpm, pentru o perioadă extinsă de timp de 5 ore. După uscare și sitare amestecul omogen a fost supus procesului de calcinare (reacția în fază solidă) la 900 °C, 2 ore, urmat 4 ore de măcinare în moară, la 150 rpm, în apă distilată. Pulberile rezultate au fost uscate, sitate și apoi presate în matrița de oțel cu diametrul de 12 mm. Protocolul de presare uscată a fost optimizat; presarea s-a făcut în pași cu păstrarea presiunii constante la diferite valori pentru diverse intervale de timp în încercarea de a obține o densitate maximă și evitarea stresului intern ce duce la „capacire” (Act.2.7)

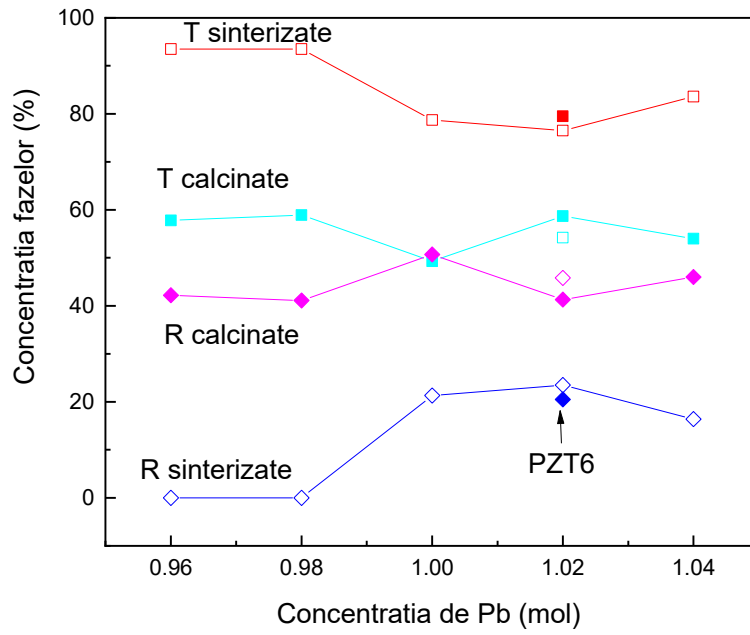


(a)

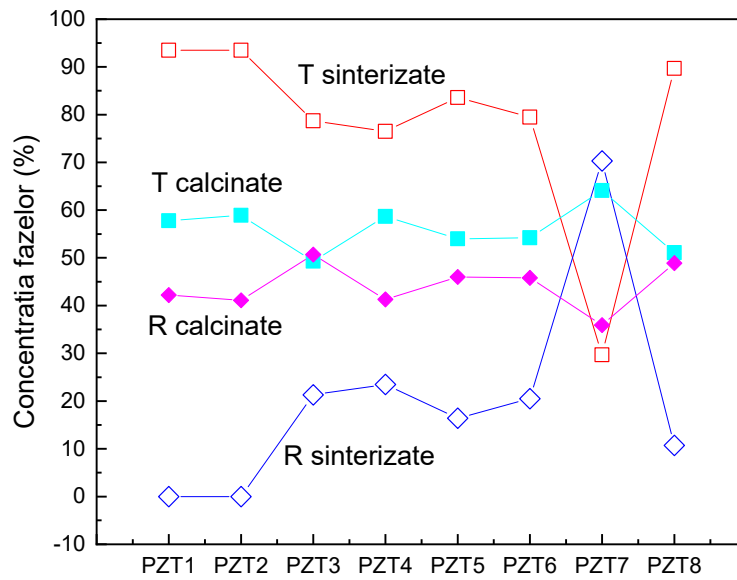


(b)

Fig. 1 Difractogramele obținute pe materialele PZT1-PZT8 (a) calcinate, (b) sinterizate. Simbolurile * și ◆ marcheaza picurile fazelor secundare.



(a)



(b)

Fig.2: Concentratia fazelor cristaline in materialele calcinate si sinterizate (a) in functie de concentratia de Pb, (b) in toate materialele preparate.

Discurile compactate au fost sinterizate la 1200 °C, si 1250 °C, 2 ore in cuptoare controlate de calculator urmând profile de temperatura strict definite S-au obținut materiale ceramice, ale căror caracteristici morfo-structurale si feroelectrice au fost investigate ulterior. Probele au fost prelucrate mecanic prin șlefuire sub forma de discuri cu diametrul de aproximativ 10 mm si grosime de 1 mm, in măști de textolit, folosind o mașină de șlefuit cu platan si pulberi de SiO₂ (Act 2.8).

Analiza morfo structurala (Act 2.5-2.6, 2.10-2.11)

Analiza structurala a materialelor studiate a fost făcută prin difracție de raze X (XRD), pe pulberile calcinate si pe cele obținute prin sfărâmarea plachetelor sinterizate, folosind un difractometru D8 ADVANCE (BRUKER-AXS GmbH, Germany), cu anod de Cu si filtru k β de

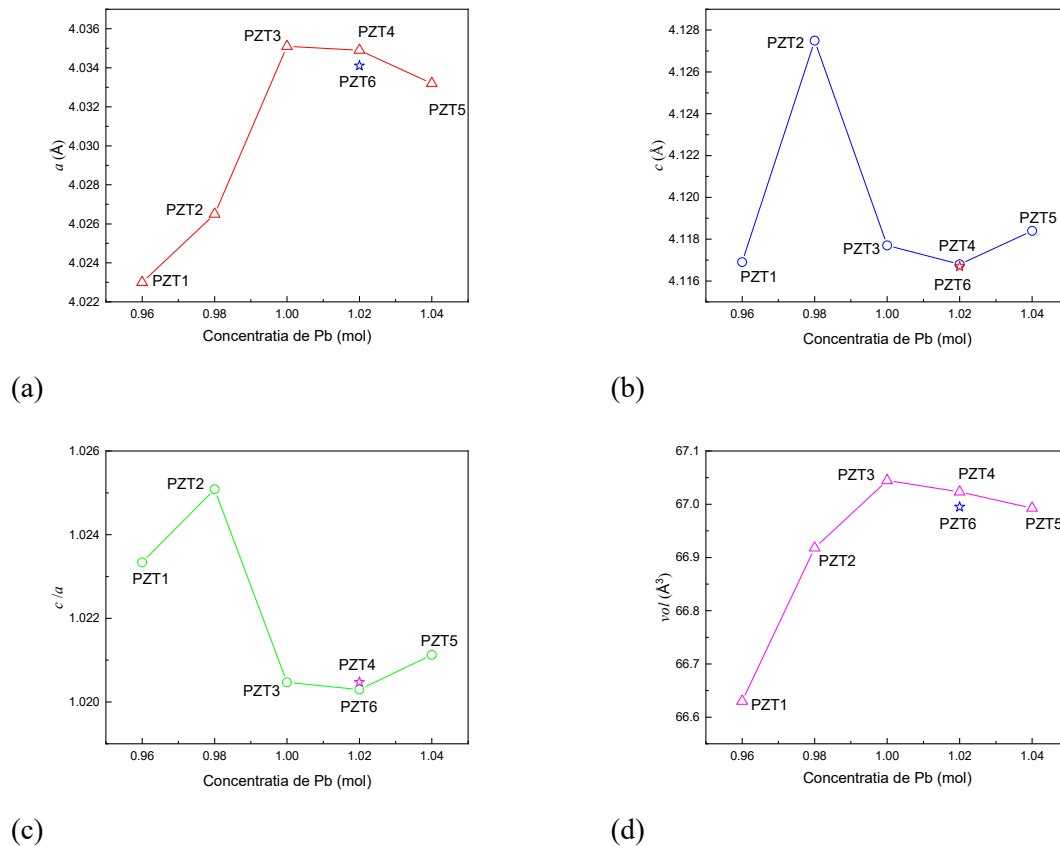


Fig. 3: Parametrii de rețea (a) a si (b) c, (c) teragonalitatea c/a si (d) volumul celulei elementare, in funcție de concentrația de Pb.

Ni. Difractogramele obținute sunt reprezentate în figurile Fig. 1(a) și (b), pentru pulberile calcinate, respectiv sinterizate.

În ambele cazuri s-a obținut o structură de tip perovskit, cristalizată mai bine în cazul materialelor sinterizate, cu un amestec de faze tetragonala (T) și romboedrică (R), ale căror concentrații au fost estimate prin analiza Rietveld cantitativă, fiind prezentate în Fig.2(a) și (b), în funcție de concentrația de plumb, respectiv pentru toate cele opt materiale. Este de remarcat că proporțiile celor două faze sunt mai apropiate în cazul materialelor calcinate decât în cazul celor sinterizate.

Astfel raportul fazelor T/R este 60/40 la calcinate, față de 80/20 la sinterizate și chiar lipsa fazei romboedrice la PZT1 și PZT2. Excepție face materialul PZT7 sinterizat, la care predomină faza romboedrică, raportul T/R fiind aproximativ 30/70.

În difractograme se observă și prezenta unor picuri suplimentare, marcate cu simboluri, mai intense la pulberile calcinate. Acestea pot fi asociate cu fazele minoritare de $Pb_3Mn_6O_{13}$ și MnO_2 , în PZT7 și cu ZrO_2 în PZT1 (6.5%) și PZT2 (4.3%) sinterizate.

Parametri de rețea a și c , estimați prin analiza Rietveld sunt reprezentați, în funcție de concentrația de Pb, în Fig. 3 (a) și (b), respectiv.

Parametrul a crește la concentrațiile subunitare de Pb, cu 0.3% până la valoarea maximă, corespunzătoare concentrației de 1 mol Pb, apoi scade ușor la concentrațiile supraunitare, rămânând mai mare decât la concentrațiile subunitare. Valorile parametrului c se modifică puțin cu procentul de plumb, cu excepția concentrației de 0.98 mol Pb (PZT2) pentru care are o creștere de 0.2%, pronunțată pe scala graficului. Aceste valori ale parametrilor de rețea conduc la creșterea teragonalității cristaline cu 0.5% și la scăderea volumului celulei elementare, cu 0.6%, la concentrațiile subunitare ale plumbului (PZT1 și PZT2), fiind corelate cu segregarea fazei secundare de ZrO_2 care crește concentrația de Ti, favorizând creșterea teragonalității cristaline și reducerea volumului elementar, așa cum rezulta din Fig.3 (c) și (d). Același efect îl au și vacantele de plumb, la concentrațiile subunitare ale acestuia, care permit contracția rețelei cristaline.

Morfologia pulberilor calcinate și ale ceramicilor sinterizate a fost studiată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), cu ajutorul microscopului Gemini 500 (Karl Zeiss). Pulberile calcinate au granulație submicroni ca de la 300 la 800 nm, cu grăunți bine cristalizați, poliedrali, așa cum se vede în Fig. 4(a), în care este ilustrată imaginea SEM pentru PZT1. În Fig. 4(b) este imaginea SEM în rupătura a ceramicii PZT3. Se observă structura compactă, bine densificată, cu suprafețe de rupătura intra-granulară și cu granulația medie de 4-8 μm . Ceramicile PZT1-PZT8 au o morfologie asemănătoare. Compoziția PZT7 este cel mai puțin densă, cu porozitate accentuată, așa cum rezulta din Fig.4 (c), posibil determinată de existența fazelor secundare.

Densitățile probelor au fost măsurate într-o balanță analitică prevăzută cu un kit de densități, folosind metoda arhimedica, în apă distilată (Act. 2.9). Valorile densităților tuturor materialelor ceramice sunt reprezentate în Fig. 4(d), pentru cele două temperaturi de sinterizare. Densitățile ceramicilor sinterizate la 1200°C sunt mai mari decât ale celor de la 1250 °C, pentru toate materialele. Valorile absolute la 1200 °C, foarte mari pentru această clasă de materiale

constituie o premisă necesară pentru realizarea unor piezoceramici de bună calitate. În ambele cazuri PZT2 și PZT7 au cele mai mici densități, iar PZT3 și PZT6 sunt cele mai dense.

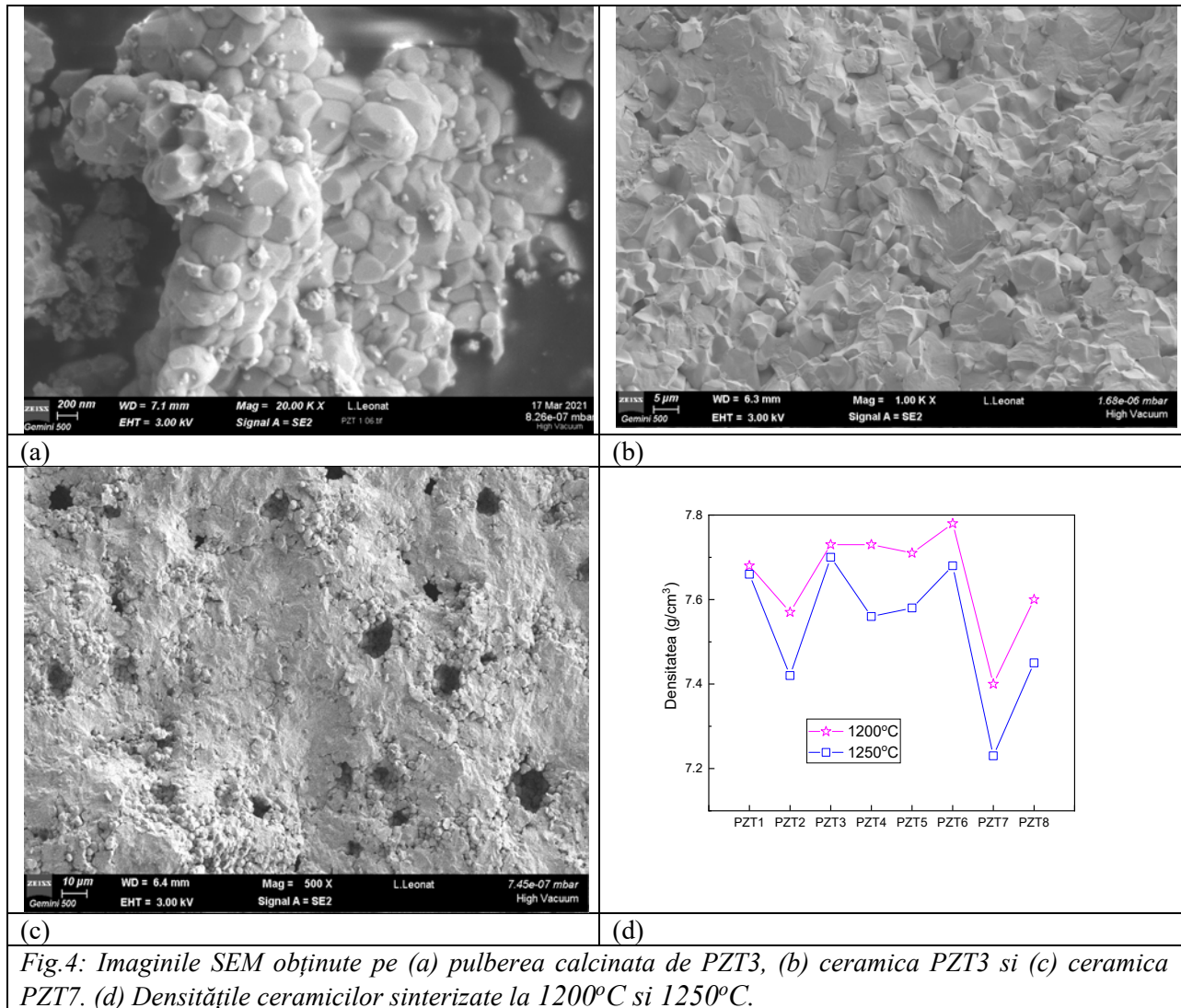


Fig.4: Imaginile SEM obținute pe (a) pulberea calcinată de PZT3, (b) ceramica PZT3 și (c) ceramica PZT7. (d) Densitățile ceramicilor sinterizate la 1200°C și 1250°C.

Testarea materialelor prin măsurători de căldură specifică și magnetizare (Act. 2.12)

Pentru a verifica existența unor faze adiționale în interiorul fazei ferroelectrice materialele au fost testate prin măsurători de căldură specifică și magnetizare la temperaturi joase.

Probele au fost preparate prin tăierea discurilor sinterizate, nepolate, cu un disc diamantat, la viteza mică, în bucăți rectangulare cu grosimi cuprinse între 0.5-1 mm și suprafața de aproximativ 4x4 mm².

Măsurătorile de căldură specifică au fost realizate prin metoda relaxării într-un sistem PPMS, Quantum Design. Pentru că probele sunt izolatoare constantele de timp sunt foarte lungi

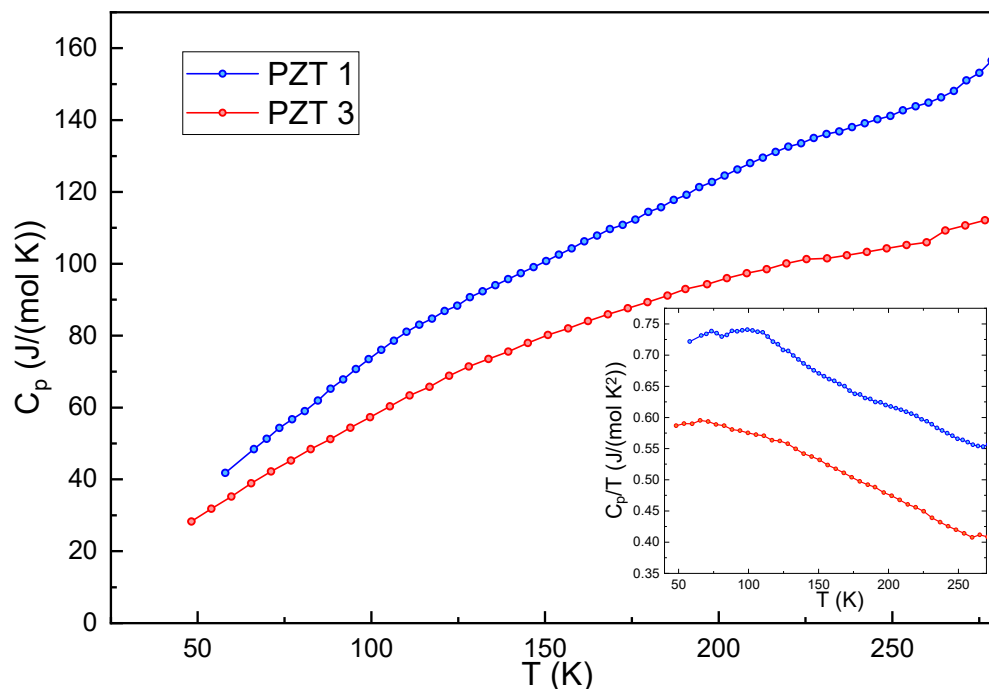


Fig 5: Dependenta de temperatura a căldurii specifice, C_p pentru PZT1 si 3. Inset: $C_p(T)/T$ pentru aceiași compoziții.

chiar pentru dimensiuni reduse ale probelor. Probele au fost atasate de platforma de masura din safir mono cristalin cu ajutorul unei vaseline conductoare termic, Apiezon N.

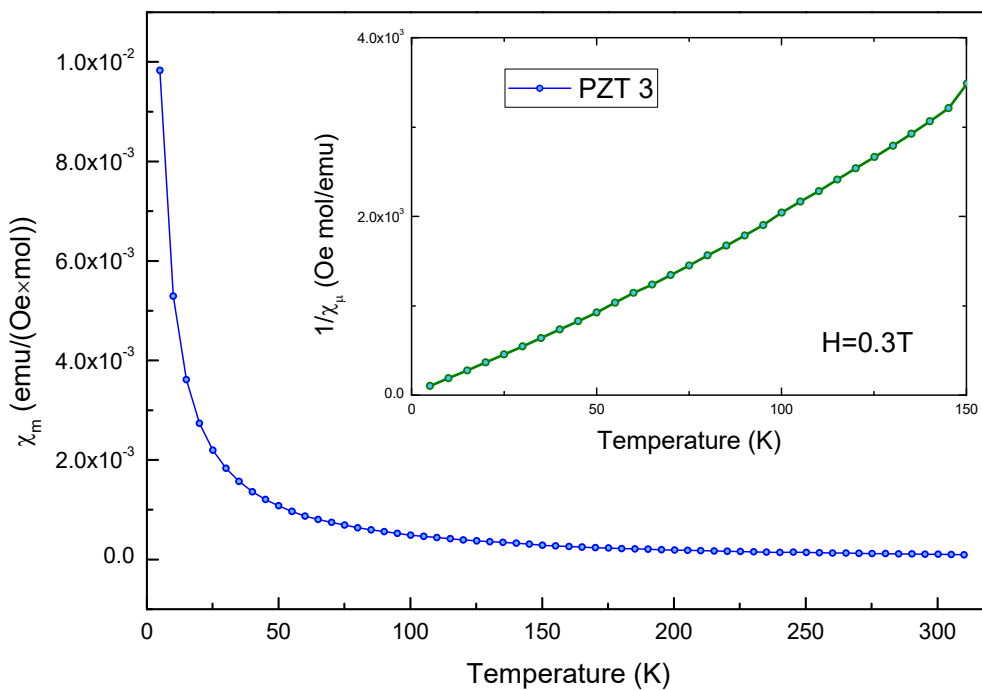
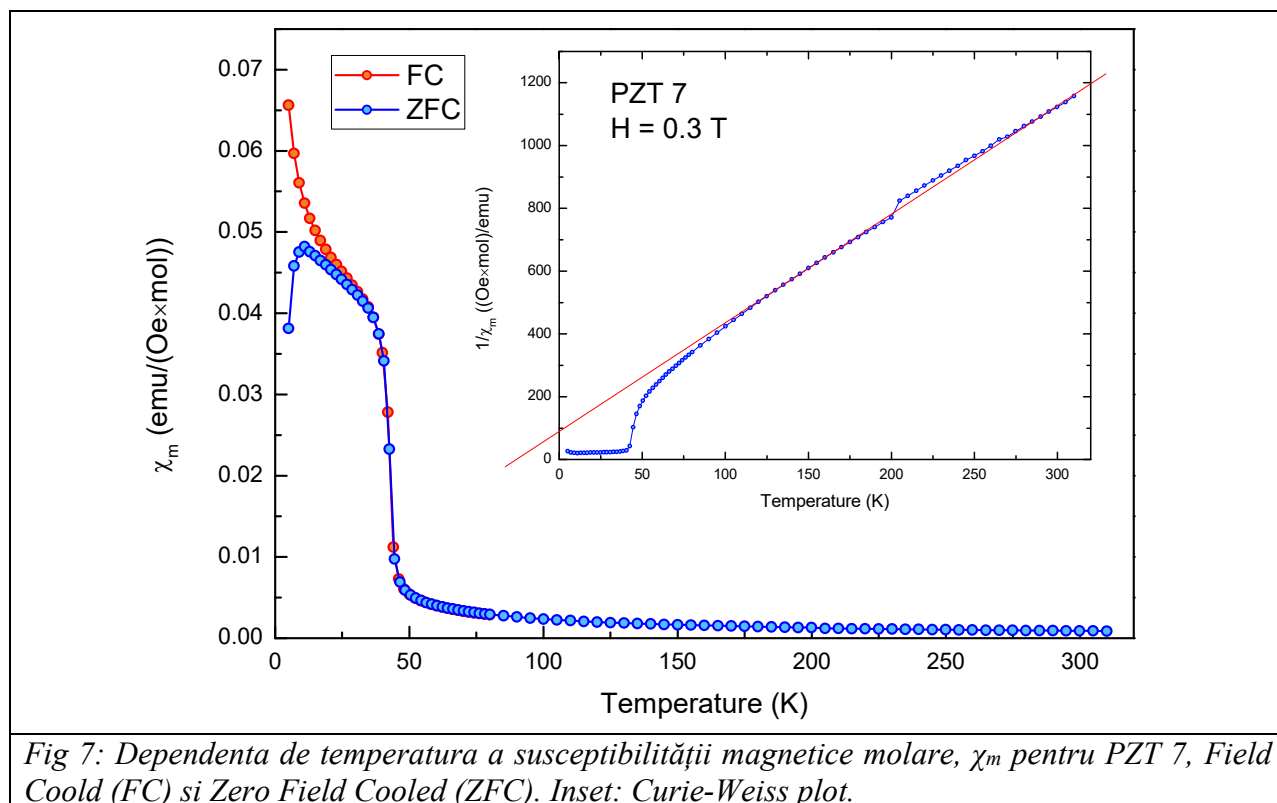


Fig 6: Dependenta de temperatura a susceptibilității magnetice molare, χ_m pentru PZT 3. Inset: Curie-Weiss plot pentru aceeași compoziție.

#

Măsurătorile de căldura specifică, C_p , realizate până la aproximativ 50K sunt exemplificate în Fig. 5 pentru două dintre compoziții (PZT 1 și PZT2). În nici una dintre probe nu este evidențiată nici o tranziție de fază, doar comportamentul clasic guvernat de fononi.

Măsurătorile de magnetizare au realizate cu ajutorul unui sistem VSM (Vibrating Sample Magnetometer) în PPMS. Au fost folosite aceleași probe ca la măsurătorile de C_p , din fiecare compoziție, nepolate. Acestea au fost atașate cu GE-varnish pe un suport de cuarț ce oscilează în interiorul bobinei de detecție. Toate compozițiile raman paramagnetice până la temperaturi joase cu excepția PZT7. Dependența de temperatura a susceptibilității magnetice molare, χ_m , pentru PZT 3, este prezentată în figura 6 și revela o dependență Curie tipică paramagnetică. Din plotul Curie-Weiss (Fig 6. inset) se obține o constantă Weiss, $\Theta \approx 0$ indicând lipsa corelării magnetice



între spini.

Spre deosebire de celelalte compoziții, PZT se ordonează magnetic sub $T^* = 45$ K probabil datorită excesului de Mn (Fig. 7). Extrapolarea liniară din plotul Curie-Weiss (Fig 7) inset spre o valoare spre o constantă Weiss negativă indică corelații antiferomagnetice. Magnetizarea a fost măsurată la încălzire atât după o răcire în câmp zero (Zero Field Cooled, ZFC) cât și după o răcire în câmp (Field Cooled, FC). Câmpul magnetic aplicat a fost, în acest caz, de $H = 0.3$ T. Se observă o diferență substanțială între curbele ZFC și FC. Dependența aceasta de temperatura sub 45K coroborată cu existența unui histeresis magnetic (Fig. 8) clar cu câmp coercitiv semnificativ

indică intrarea sistemului într-o fază feromagnetică sub T^* . Natura acestei faze necesită însă investigații suplimentare însă este evidentă corelarea semnificativă a spinilor magnetici.

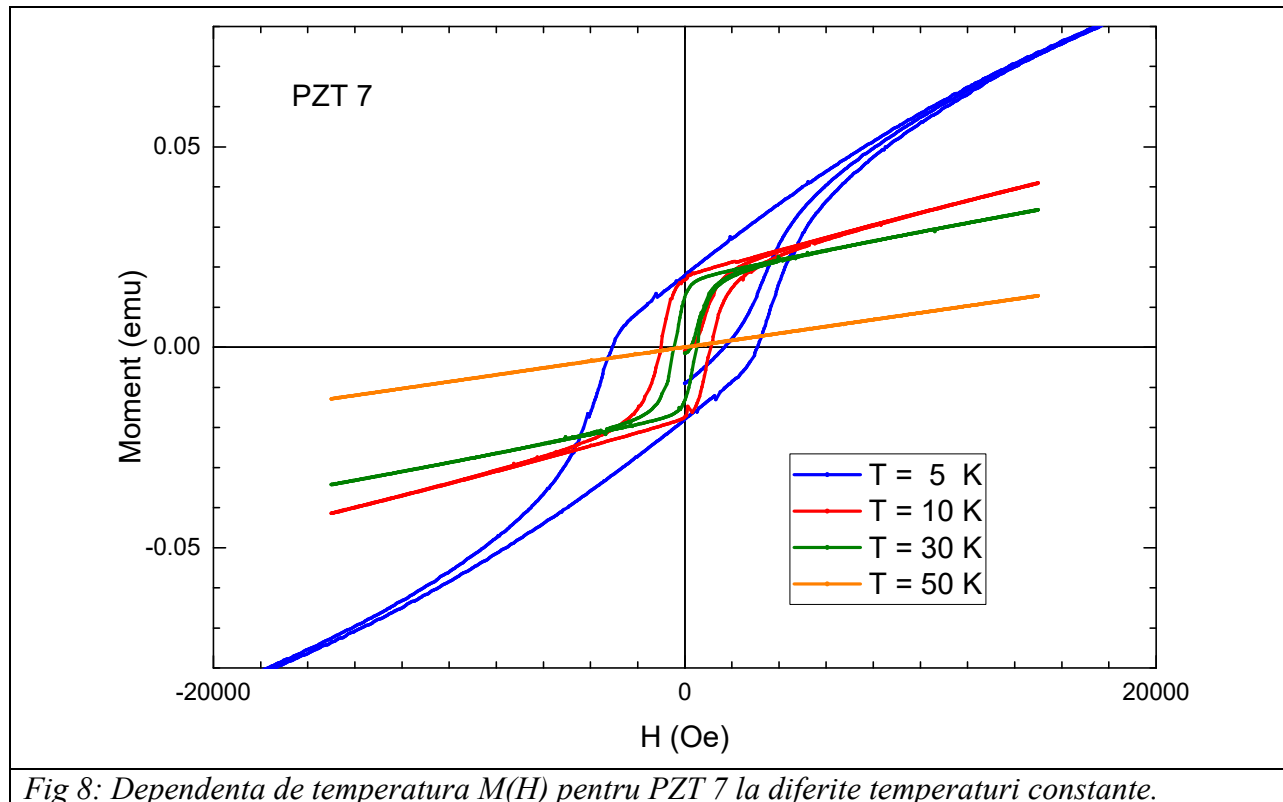


Fig 8: Dependenta de temperatura $M(H)$ pentru PZT 7 la diferite temperaturi constante.

Aria curbei de histerezis scade odată cu creșterea temperaturii de la $T=5$ K la $T=30$ K iar la $T=50$ K comportamentul este tipic paramagnetic.

Studiul proprietăților feroelectrice (Act 2.13, 2.14, 2.15 și 2.16)

Proprietățile feroelectrice ale materialelor studiate, au fost puse în evidență prin măsurarea polarizării P în funcție de câmpul electric aplicat E , cu ajutorul unui ferotester (sistem de caracterizare feroelectrică) Premier II (Radiant Technologies, Albuquerque NM, USA), obținându-se curbele de histerezis total și remanent. Curbele de histerezis standard ilustrează dependența de câmp a polarizării totale, care cuprinde două componente, una remanentă și alta neremanentă. Polarizarea neremanentă include în principal pierderile dielectrice liniare, dar și contribuția dipolilor care se orientează în direcția câmpului electric aplicat, revenind la poziția inițială, după înlăturarea acestuia. Polarizarea remanentă este reprezentată de dipolii aliniați de câmp care își păstrează orientarea și după înlăturarea acestuia. Valoarea ei se obține prin procedeul de măsură, de tip “PUND” (puls up, puls down), implementat pe ferotester care permite obținerea polarizării remanente pentru fiecare valoare a câmpului electric aplicat, sub

forma unei curbe de histerezis. Pentru aceste măsurători, probele au fost prelucrate mecanic prin slefuire plan-paralele și li s-au depus electrozi din pasta de Ag tratată termic la 200 °C, 2 ore pentru o bună aderență pe suprafața ceramicii (Act 2.13). Acestea au fost polate imersate în baie de ulei siliconic, la 150 °C prin aplicarea unui câmp electric de 40 kV/cm, menținut 30 de minute, până la răcire materialelor la temperatura camerei (Act. 2.14). Au fost încercate și temperaturi de polare mai mici la care s-au obținut proprietăți feroelectrice mai puțin bune.

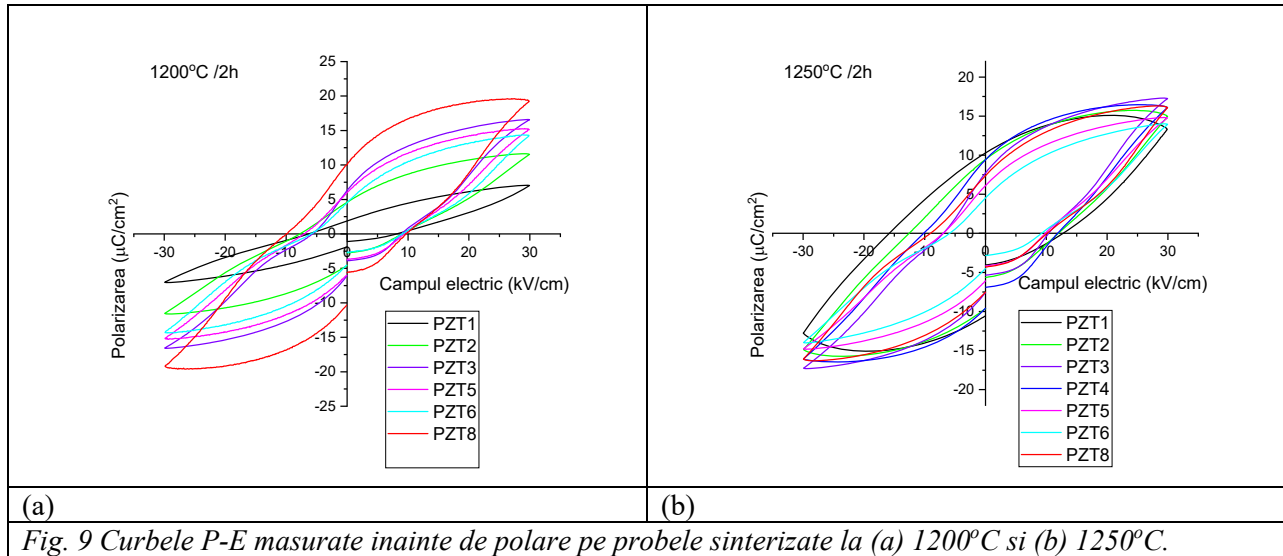
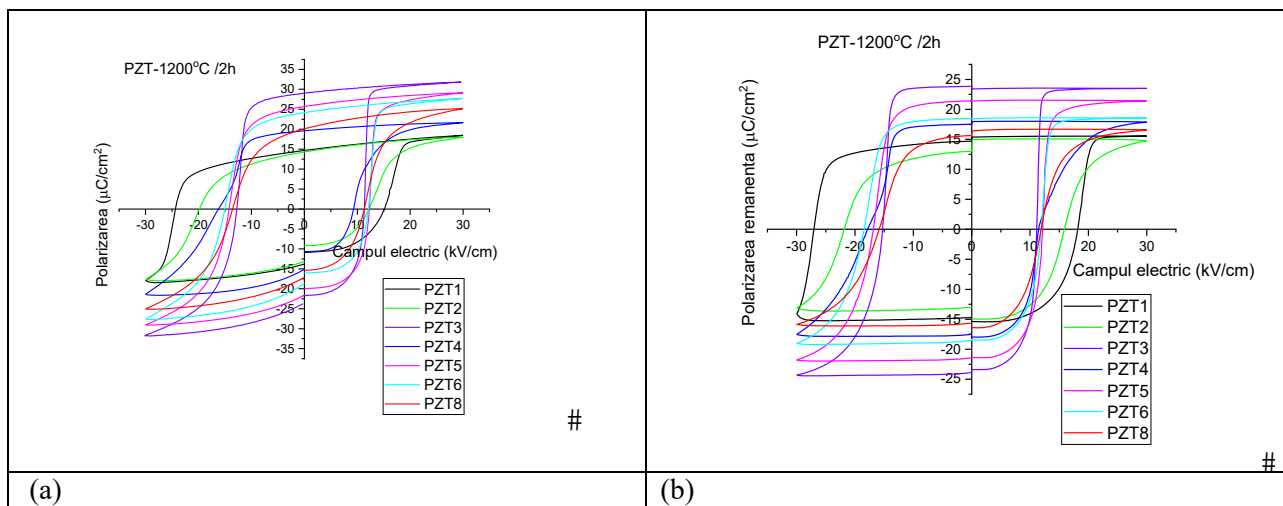


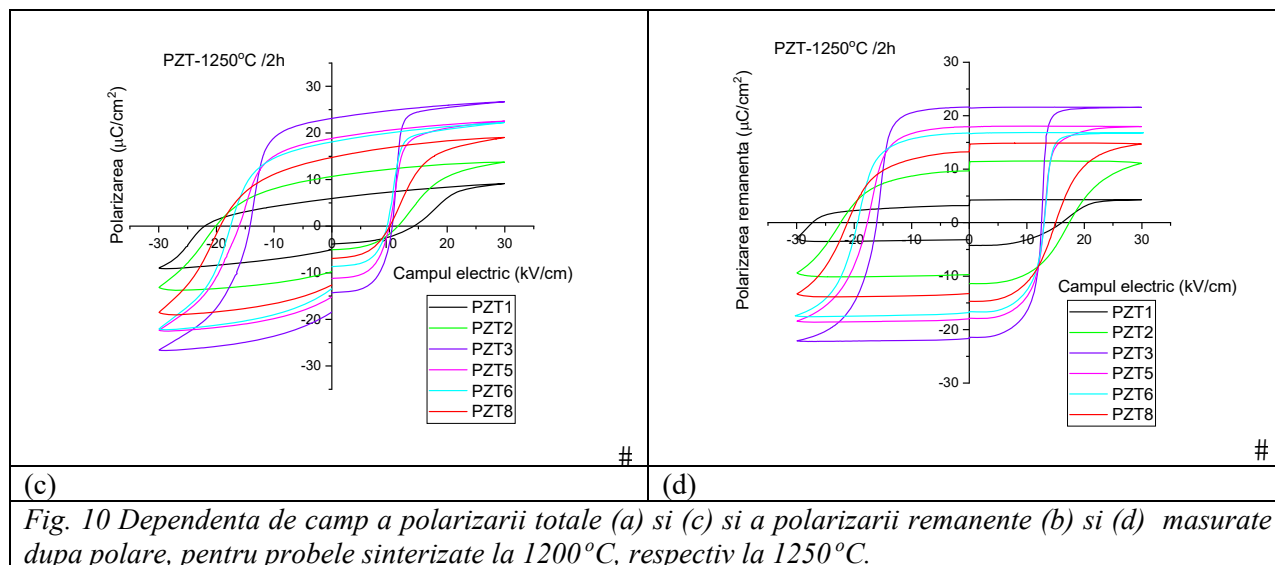
Fig. 9 Curbele P-E măsurate înainte de polare pe probele sinterizate la (a) 1200°C și (b) 1250°C.

Curbele de histerezis ale probelor nepolate sunt reprezentate în Fig. 9(a) și (b), pentru ambele temperaturi de sinterizare. Se observă aspectul “pinched” al acestor curbe (îngustate în zona centrală, corespunzătoare câmpurilor foarte mici), înclinate spre axa orizontală, specific materialelor de tip hard, cu valori reduse ale polarizării maxime și remanente.



(a)

(b)



După polare, aspectul curbelor de histererezis s-a modificat semnificativ, după cum se vede în Fig. 10 (a) și (b), în care sunt ilustrate polarizarea totală, respectiv polarizarea remanentă în funcție de câmpul electric aplicat, pentru materialele sinterizate la 1200°C. Aria curbelor, polarizările maxime, remanente și câmpurile coercitive au crescut. A dispărut aspectul “pinched”, dar se remarcă o asimetrie a acestora, atât ca formă, cât și ca poziție față de axa verticală. Această asimetrie este generată de existența unui câmp intern, apărut datorită polarizării probelor la câmpuri mai mari sau egale (35-40 kV/cm) cu cele aplicate în timpul măsurătorilor de histererezis și cu durata mult mai mare (30 min) decât a acestor măsurători. În consecință, configurația domeniilor orientate în câmpul de polare, este mult mai stabilă și greu de reorientat integral în timpul măsurătorilor de histererezis, rezultând un câmp intern semnificativ. În cazul acesta, câmpul intern este negativ, opus celui aplicat la polare, determinând deplasarea curbelor spre valori negative ale câmpului de măsură, dar și forma mai ascuțită a acestora la capătul dinspre polaritatea pozitivă (cea de polare) a câmpului aplicat, comparativ cu cel de la polaritatea negativă. Este un aspect tipic de curbe de histererezis nesaturate, care necesită câmpuri de măsură mai mari decât cel de polare pentru a ajunge la saturație (forma și poziție simetrice). Aceste caracteristici ale curbelor de histererezis și mai ales aspectul lor total diferit înainte și după polare dovedesc că aceste materiale au caracteristici feroelectrice și piezoelectrice de tip hard.

Curbele $P-E$ ale probelor obținute din materialul PZT7 nu au putut fi măsurate datorită conductivității electrice foarte mari. Pentru celelalte materiale s-au obținut curbe de histererezis asemănătoare, cu excepția probelor PZT1 și PZT2, care au valori semnificativ mai mici ale polarizării maxime și remanente, câmpuri coercitive mai mari și asimetrie mai accentuată față de axa verticală, datorată unui câmp intern mai mare, care determină deplasarea curbei către valorile negative ale câmpului electric. Cele mai mari valori ale polarizării remanente se observă la probele PZT3, PZT5 și PZT6.

Rezultate asemănătoare s-au obținut și pentru ceramicile sinterizate la 1250 °C, numai că în acest caz valorile polarizărilor maxime și remanente sunt vizibil mai mici, iar câmpurile coercitive sunt puțin mai mari, așa cum rezulta din Fig. 10 (c) și (d). Aceste diferențe se observă mai clar în Fig. 11 (a)-(f).

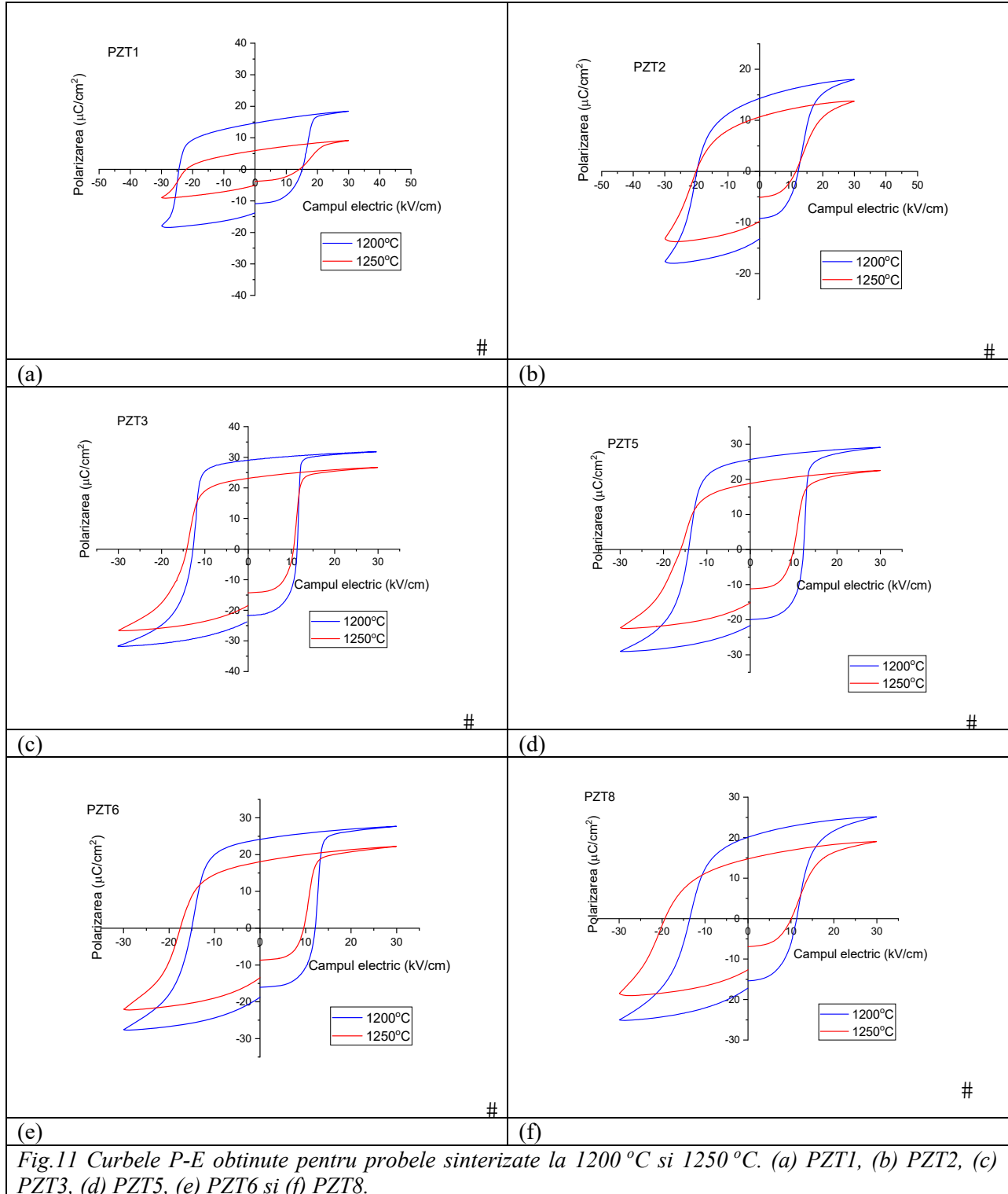


Fig.11 Curbele P-E obținute pentru probele sinterizate la 1200 °C și 1250 °C. (a) PZT1, (b) PZT2, (c) PZT3, (d) PZT5, (e) PZT6 și (f) PZT8.

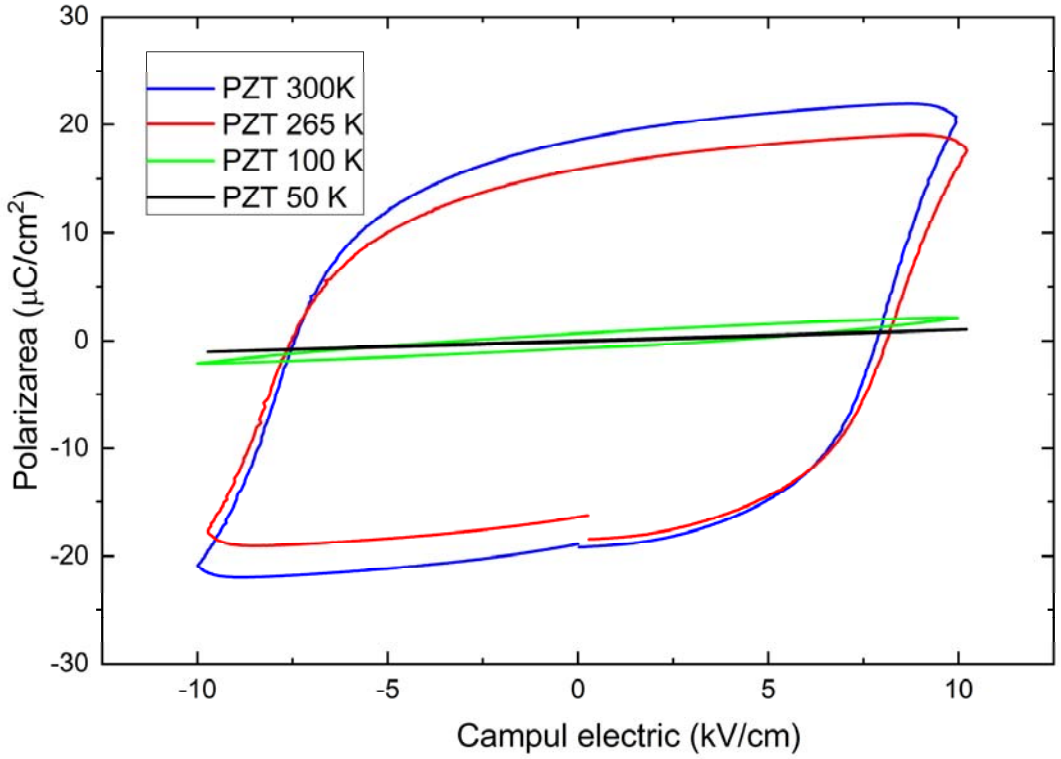
Rezultatele referitoare la PZT dopat cu Mn și Sb au fost publicate [1] (Act 2.17) și am arătat că Sb^{3+} are tendința de a substitui plumbul, ca ion donor, surplusul de sarcină pozitivă rezultat astfel fiind compensat de ionii de Mn^{2+} de pe poziția B a structurii de perovskit. Prezența stibiului pe poziția plumbului a fost susținută și de alte lucrări [2-5]. Deficitul de plumb din materialele PZT1 și PZT2 ar putea favoriza prezența Sb^{3+} pe poziția plumbului, mai mult decât în cazul celorlalte compoziții și compensarea sa cu ioni de Mn^{2+} , care au un efect de „pinning” asupra pereților de domenii ferroelectrice, datorită razei lor ionice mari [6]. Aceasta ar putea explica caracterul mai „hard” al acestor materiale, reflectat în valorile mai mari ale câmpului coercitiv, asimetria curbelor $P-E$ și polarizările mai mici decât ale celorlalte materiale. Această ipoteză trebuie verificată prin experimente de rezonanță paramagnetică de spin (RES), ce vor fi făcute în etapa următoare.

Comportarea ferroelectrică a acestor materiale a fost studiată și la temperaturi joase, folosind un echipament de tip PPMS (Quantum Design). Polarizarea a fost măsurată în funcție de câmp, la patru temperaturi constante, și anume 300K, 265K, 100K și 50K. Valoarea maximă a câmpului aplicat a fost de 10 kV/cm, fiind limitată de caracteristicile tehnice ale PPMS. Pentru aceste tipuri de măsurători a fost construit un holder pentru măsurători ferroelectrice și de impedanță montat pe un insert construit de noi pentru PPMS (Fig. 12). Proba poate fi așezată pe un suport de alumina sau suspendată între electrozi. Sistemul folosește conectori, treceri de vid și cabluri coaxiale (SubMiniature version A - SMA) ce permit tensiuni de până la 5KV și frecvențe de peste 1GHZ. Sistemul permite măsurători între 1.8 și 400K și câmpuri magnetice de până la 14T.

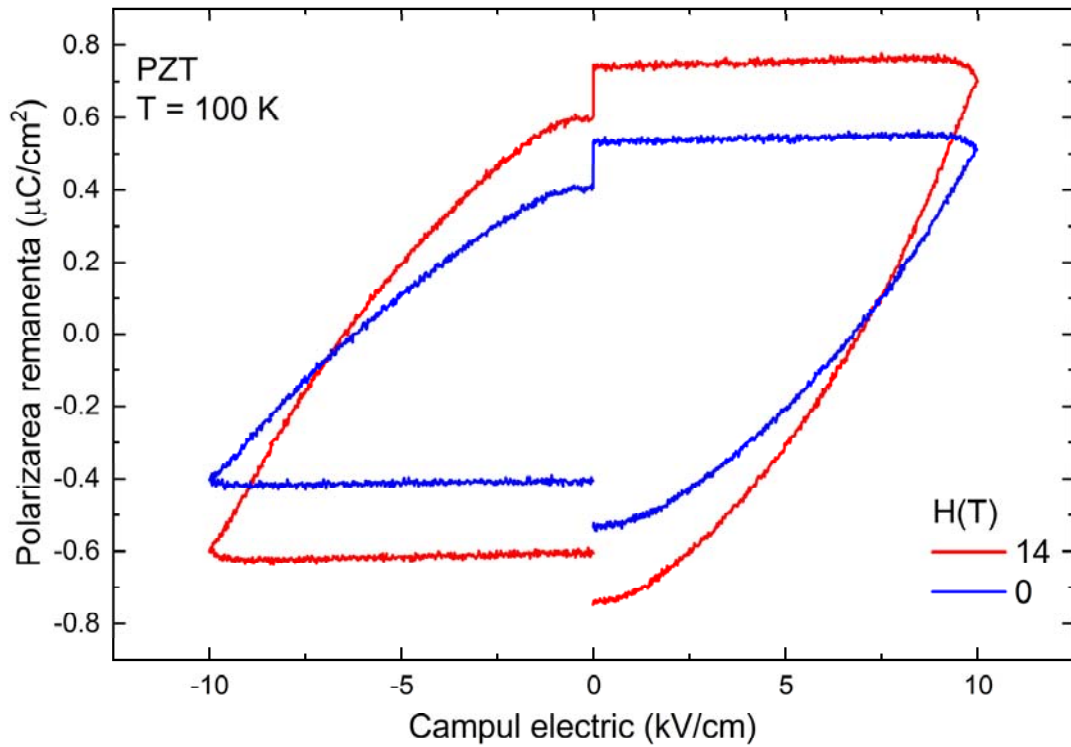


Fig. 12: Suport proba pentru măsurători ferroelectrice și de impedanță în PPMS (stanga). Intregul insert (dreapta)

În Fig. 13 (a) sunt reprezentate curbele de histerezis $P-E$ obținute la cele patru temperaturi, pentru PZT3. Se remarcă aspectul diferit al curbelor măsurate la ultimele două temperaturi, a căror formă se reduce drastic, cu valori subunitare ale polarizării. Curbele obținute la 300K și 265K sunt asemănătoare, având aspectul de curbe subsaturate, rotunjite la capete, datorită valorilor mici ale câmpului maxim aplicat, mult sub nivelul de saturație de 40 kV/cm. Polarizarea maximă scade de la $21 \mu C/cm^2$ la $18 \mu C/cm^2$, iar cea remanentă de la $19 \mu C/cm^2$ la $16 \mu C/cm^2$ când temperatura scade de la 300K la 265K. Această scădere a polarizării cu scăderea temperaturii este determinată de reducerea semnificativă a mobilității pereților de domenii la temperaturi joase. În Fig. 13 (b) este ilustrată polarizarea remanentă în funcție de câmp



(a)



(b)

Fig. 12 (a) Polarizarea totala in functie de câmp la temperaturi joase, (b) polarizarea remanenta cu si fără câmp magnetic aplicat.

electric, la 100K, in absenta si in prezenta câmpului magnetic de 14T. Valoarea acesteia creste cu 37%, de la 0.54 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, la 0.74 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ la aplicarea câmpului magnetic, ceea ce sugerează existenta unui cuplaj feroelectric-magnetic la temperaturi joase, intre dipolii electrici si câmpul magnetic.

Diseminare (Act 2.17)

Obiectivele prevăzute in cadrul etapelor 2020-2021 au fost realizate integral. In plus au fost create si investigate si materiale cu o compoziție diferita (PZT 8). O parte dintre rezultatele obținute la temperatura camerei au fost publicate in *Ceramics International* [1].

Referinte

- [1] Hard/soft effects of multivalence co-dopants in correlation with their location in PZT ceramics L. Amarande *, M.C. Cioangher, V. Toma, C.F. Miclea, M. Stefan, I. Pasuk, A.R. Iuga, C. Negrița, E. Matei, A.M. Palici 1, A.C. Joita, *Ceramics International* 47 (2021) 33382–33389
- [2] T. Zhou, S. Wang, H. Gu, Y. He, A. Kuang, W. Sun, *The effect of doping Sb_2O_3 in high d_{33} • g_{33} PZT piezoelectric ceramics*, *Ferroelectrics*, **195**(1), 101-104 (1997).
- [3] R. Rai, S. Sharma, *Structural and dielectric properties of Sb-doped PLZT ceramics*, *Ceramics International* 30, 1295–1299 (2004).
- [4] S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P.K. Sinha, *Electrical properties of antimony doped PLZT ceramics prepared by mixed-oxide route*, *J Alloys and Comp.* **426**(1-2) 345–351 (2006).
- [5] I. Mahmud, M.S. Yoon, S.C. Ur, *Antimony Oxide-Doped $0.99\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ – $0.01\text{Bi}(\text{Y}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics for Energy-Harvesting Applications*, *Appl. Sci.*, 7, 960, (2017), doi:10.3390/app7090960.
- [6] T. Izaki, H. Haneda, A. Watanabe, Y. Uchida, J. Tanaka and S. Shirasaki, *Effects of Mn Ions on the Piezoelectric Property of $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$* , *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 3045 (1992).

Director Proiect,

Dr. Corneliu Florin Miclea