

УДК 620.72(075.8)

**В. В. Приседский**, докт. хим. наук, профессор (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*В обзоре рассмотрены методы синтеза и консолидации объемных наноструктурных керамических материалов на основе сегнетоэлектрических оксидов семейства перовскита. Особое внимание обращается на размерный эффект – влияние снижения размера зерен в нанодиапазоне (1 – 100 нм) на электрофизические свойства поликристаллических материалов. Получение наноструктурной керамики с высокой объемной плотностью и очень малым размером зерна представляет собой чрезвычайно сложную задачу, которая чаще всего решается путем спекания предварительно синтезированных нанопорошков. Рассмотрены особенности основных методов синтеза нанопорошков, а также их консолидации и уплотнения в компактные наноструктурные изделия. Среди оксидов со структурой перовскита наиболее успешные результаты консолидации и изучения свойств достигнуты на наноструктурной керамике титаната бария. Детально рассмотрено влияние наноструктуры на электрофизические свойства сегнетокерамики.*

**Ключевые слова:** нанопорошок; наноструктурная керамика; синтез; консолидация; титанат бария; электрофизические свойства.

Последние двадцать пять лет научный интерес к наноструктурным твердым материалам постоянно возрастает. Этот интерес подкрепляется заманчивыми технологическими перспективами использования зачастую уникальных свойств твердых материалов в нанометрическом диапазоне [1-8]. Например, механические свойства объемных поликристаллических образцов значительно улучшаются при наноразмерных зернах микроструктуры; в этом случае достигаются необычно высокие значения прочности, твердости, устойчивости к износу или серхпластичности. За последний период нанонаука и нанотехнология развились в обширное поле чрезвычайно активных исследований, для которых характерен широкий междисциплинарный подход, включающий физику и химию твердого тела, научное материаловедение, супрамолекулярную химию и молекулярную биологию. Синтезировано и охарактеризовано значительное количество наноструктурных материалов с различной размерностью (тонкие пленки, наночастицы, нанопровода, квантовые точки) и химической природой (неорганические, органические, гибридные, биополимерные и др.) и с уникальными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами.

Однако, в большинстве этих работ изучались наноматериалы в виде отдельных наночастиц, одномерных наноструктур (наностержни, нанотрубки) или тонких пленок. Значительно меньше внимания уделено изучению роли наноструктур в формировании свойств объемных макроскопических изделий. Применение методов нанотехнологии в тех случаях, когда требуются объемные функциональные материалы, по-прежнему достаточно ограничено, а база научного понимания принципов их работы пока еще узка. Такая ситуация связана с экономическими причинами: материалы в нанокристаллическом состоянии обычно дороги и поэтому их применение в виде объемных изделий часто полагают неприемлемым.

Существуют и технические причины, связанные со сложностью синтеза наноструктурных материалов, например, керамических изделий, в объемном виде. По многим причинам синтез нанокристаллических твердых материалов с объемной плотностью выше 90-95% представляет значительные трудности. Во многих случаях единственным реальным путем является уплотнение в объемные изделия нанопорошков, но их спекание всегда сопряжено с возможностью роста зерен, особенно если требуются высокие уровни

относительной плотности, поэтому наноструктура исходных порошков может быть утеряна. Агломерация нанопорошков и их высокая реакционная способность и повышенная возможность загрязнения, утрата наноструктуры в результате укрупнения зерен, сложность изготовления крупных и в то же время плотных изделий создают значительные препятствия в технологическом плане. Тем не менее, развитие методов спекания и непрерывные улучшения в технике синтеза нанопорошков сделали возможным получение целого ряда функциональных оксидных материалов сочень малым размером зерна, даже менее 20 нм, и высокой относительной плотностью. Эти достижения открывают путь получения материалов, свойства которых определяются полностью или частично наноструктурой, в отличие от традиционного подхода – контроля точечной дефектности легированием и т.п.

### **Синтез нанокристаллических порошков**

Получение плотных объёмных образцов поликристаллических материалов с размерами зерен в нанодиапазоне (10-100 нм) представляет особенно сложную задачу в случае ионных керамических материалов. Число возможных путей решения этой задачи ограничено. Наиболее популярным и до сих пор наиболее успешным является двухстадийный подход, включающий синтез нанокристаллических порошков и последующее их уплотнение в компактное изделие. Альтернативным методом является контролируемая кристаллизация аморфных прекурсоров [9], чаще всего – стекол. Такой подход пока нашел только ограниченное применение для функциональных оксидных материалов.

Метод уплотнения нанокристаллических порошков требует оптимизации двух различных процессов: синтеза нанопорошков и их спекания. Это взаимосвязанные задачи: успех на стадии уплотнения существенно зависит от качества синтезированного нанопорошка. Уплотнение сильно агрегированного порошка становится очень сложной задачей, т.к. требует удаления не только наноразмерных пор, но и значительно больших макропор между агломератами. Для этого требуются более высокие температуры или времена обжига, что затрудняет контроль роста зерен, а также усиливает неоднородности микроструктуры. В общем случае наличие высококачественного, по возможности наиболее близкого к монодисперсному нанокристаллического порошка является важным требованием для получения плотных объёмных керамических материалов, сохраняющих наноразмерные зерна микроструктуры.

Методы, применяемые для синтеза нанопорошков могут быть разбиты на три большие группы: многообразные методы растворной химии, пламенный и струйный пиролиз и механохимия. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. Кроме размера частиц и кривых распределения по размеру, для оценки качества нанопорошков важны такие параметры как степень агломерации, степень кристалличности, стехиометрия, содержание примесей и посторонних фаз.

Методы растворной химии получили наибольшее распространение для синтеза нанокристаллических оксидных функциональных материалов благодаря сравнительной простоте основных операций и их аппаратного оформления, а также невысокой стоимости исходных реагентов [10-14]. Предложено значительное количество таких методов: прямое соосаждение, золь-гель, гидротермальный синтез, термолиз комплексных и полимерных прекурсоров (например, процесс Печини), обратные мицеллы и др. Хотя каждый из методов способен давать наночастицы очень малого размера, менее 10 нм, отнюдь не всегда получают качественные монодисперсные порошки. Хотя определенных результатов в контроле агрегирования частиц можно

добиться изменением условий синтеза и применением поверхностно-активных веществ, количество сообщений о получении хорошо диспергированных нанопорошков весьма ограничено. В большинстве случаев методы растворной химии требуют последующей термообработки при достаточно высоких температурах для удаления органических прекурсоров и ускорения кристаллизации частиц. Эта операция с неизбежностью приводит к росту зерен порошка и возможности частичной консолидации агломератов. Высокоэнергетический помол редко применяется для получения нанопорошков оксидных функциональных материалов из-за высоких уровней загрязнения и сложности производства значительных количеств продукта. С другой стороны, низкоэнергетический помол часто успешно применяется для дезагрегации нанопорошков, полученных методами растворной химии [13].

Методы струйного пиролиза часто позволяют добиться хороших результатов в плане сниженной агломерации, кристалличности и размера частиц, но применяются значительно реже, чаще всего в исследовательских целях, в связи с высокой стоимостью оборудования и недостаточной гибкостью процесса [13].

### **Консолидация нанопорошков**

Даже при наличии идеальных исходных нанопорошков получение плотных объёмных материалов с размером зерна менее 50 нм представляет собой сложную задачу. Ранние работы, использовавшие обычные режимы свободного (без внешнего давления) спекания, редко давали положительные результаты и приводили к получению материалов или с низкой относительной плотностью, или с размером зерен выше 50 нм. Спекание и рост зерен имеют одинаковую природу движущей силы. Оба эти процесса ускоряются с ростом температуры и очень трудно разделить их одновременное протекание. К тому же фундаментальные механизмы, управляющие процессами спекания очень дисперсных порошков полностью не ясны [14,15], поэтому поиски лучших методов уплотнения нанопорошков чаще всего опираются на эмпирические подходы.

За последние 20 лет было испытано несколько технологических подходов с целью подавления нежелательного роста зерен. Одним из них является классический подход, основанный на введении нерастворимых добавок вторых фаз с целью создания препятствий для подвижности границ зерен (ГЗ). Этот подход достаточно успешно применялся ранее для контроля роста зерен в порошках микро метрового диапазона. Однако он не может быть применен, когда требуются однофазные материалы. Кроме того, его достаточно сложно применить в случае нанопорошков, когда требуется тщательное и однородное распределение небольшого количества второй фазы в нанометровом диапазоне.

Другие подходы, применяемые для снижения роста зерен, предусматривают специальный контроль цикла нагрева и/или применение давления [14,15]. Примером первого является быстрый нагрев. В этом случае образец, спрессованный из нанопорошка, вводится в область температуры спекания при высокой скорости нагрева. Это сокращает время пребывания образца при более низких температурах, при которых доминирует поверхностная диффузия, что приводит к укрупнению зерен без значительного уплотнения спекаемого материала. Сам по себе метод быстрого нагрева все же обычно не позволяет получить консолидированную керамику с размером зерна менее 50 нм, если требуется достичь ее высокой относительной плотности. С другой стороны, использование очень высоких скоростей нагрева может приводить к неоднородному распределению температур в связи с низкой

температуропроводностью большинства оксидных функциональных материалов, что в свою очередь приводит к неоднородности микроструктуры поликристаллического тела.

Другим часто применяемым подходом является двустадийное спекание (ДСС) [15-18]. При таком подходе образцы сначала нагреваются до высокой температуры на короткое время, а затем быстро охлаждаются до более низкой температуры и выдерживаются при ней до завершения процесса уплотнения. По сравнению с обычным спеканием при фиксированной конечной температуре, ДСС позволяет получить более высокую относительную плотность, меньший средний размер зерна и более узкое распределение зерен по размеру. Полагают, что это объясняется образованием сети межзеренных границ, закрепленных точками тройных узлов границ зерен (ГЗ), которые имеют значительно более высокие активационные барьеры подвижности по сравнению с обычными одиночными ГЗ.

Хотя использование указанных выше подходов в ряде случаев привело к успешным результатам, в большинстве случаев контроль циклов нагрева недостаточен для того, чтобы гарантировать полное уплотнение образцов с размером зерна существенно ниже 50 нм. Поэтому большинство объемных наноструктурных образцов функциональных оксидов, о которых сообщается в литературе, получены с использованием таких методов спекания как горячее прессование, спекание под давлением, при которых во время уплотнения используется одноосное или гидростатическое давление. Давление резко ускоряет уплотнение спекаемых образцов, вызывая такие процессы как переориентацию наночастиц, пластическую деформацию, проскальзывание наночастиц и, наконец, зарастание пор [14,15]. Вклад этих различных механизмов особенно важен при спекании не очень качественных нанопорошков, т.к. они особенно эффективны при залечивании макропор, возникающих в результате агломерации наночастиц. Однако, на конечной стадии спекания, когда непрерывная разветвленная система пор превращается в изолированные поры, приложенное давление может действовать как движущая сила роста зерен, увеличивая градиент концентрации вакансий через межзеренную границу. Этот эффект становится особенно существенным, когда применяются большие времена спекания.

Спекание под давлением отличается от горячего прессования отсутствием ограничений внешней формы образца. При спекании под давлением характерные величины механических напряжений сопоставимы с величинами напряжений, вызывающих крип. Такой способ сравнительно редко применялся при спекании оксидных функциональных материалов.

Спекание под давлением [20-22] и горячее прессование [23,24] обычно характеризуются низкими скоростями нагрева и охлаждения (несколько °С/мин) длительными (несколько часов) временами выдержки при максимальной температуре спекания. С целью достижения более быстрых циклов спекания при сохранении преимуществ приложенного давления применяют более специальные технические приемы, такие как низкотемпературное спекание при высоком давлении (НТСВД) [25], уплотнение ударной волной (УВ) [26,27], магнитно-импульсное уплотнение (МДУ) [28,29] и спекание в поле (СП) [30-32].

НТСВД использует аппаратуру высокого давления, например, ячейки с наковальнями из карбида вольфрама, в которой можно получать давления порядка 30 ГПа. Это позволяет получать достаточно высокие конечные плотности компактных материалов при очень низких температурах спекания. Метод нашел широкое применение в геохимических исследованиях, но лишь ограниченно применяется для получения объемных керамических изделий главным образом из-за малых размеров получаемых образцов.

В ударно-волновом методе консолидация достигается за счет прохождения ударной волны высокого давления, генерированной детонацией заряда взрывчатого вещества, или же столкновением с высокоскоростным ударником, ускоренным сжатым газом. Прохождение ударной волны через нанопорошок вызывает захлопывание макропор, а трение между наночастицами порождает значительные локальные выделения тепла. Более элегантный альтернативный метод создания ударных волн высокого давления основан на применении сильных магнитных импульсов, ускоряющих пластинчатый металлический толкатель или сжимающих металлическую трубку с образцом в диаметральной направлении. Достигаются скорости распространения ударных волн 10-200 м/с и давления до 5 ГПа. Все же метод УВ также не нашел широкого практического применения. Несмотря на достигнутые в ряде случаев положительные результаты [28,29], этот метод трудно контролировать, он часто приводит к значительным неоднородностям образцов. Метод очень сложен для масштабирования и адаптации к реальным производственным условиям.

Недавно внимание привлекли другие нетрадиционные методы спекания, использующие применение высокого давления. Эти методы известны под разными названиями [30-32], но наиболее часто упоминаются как:

- спекание в поле (FAST – field assisted sintering),
- спекание в искровой плазме (SPS – spark plasma sintering),
- быстрое спекание в поле (FARS – field assisted rapid sintering).

Общей для этих методов является комбинация уникальных характеристик, которые позволяют реализовать быстрые циклы спекания под действием моноосиального давления. Названия этих методов отражают возможную роль в процессах спекания электрических полей или сильных электрических токов, хотя механизмы такого влияния по-прежнему остаются

предметом дискуссий, особенно в случае мало проводящих оксидов.

Типичная аппаратура FAST схематически показана на рис. 1. Она напоминает оборудование для горячего прессования; порошкообразный образец помещается в графитовую прессформу размещенную в вакуумной камере между двумя поршнями гидравлического пресса. Основное отличие от установки горячего прессования состоит в отсутствии печи и нагревательных элементов. Образец нагревается сильным током, подаваемым под низким напряжением непосредственно на графитовую прессформу, которая, таким образом, играет роль нагревательного элемента. Такая конструкция позволяет получать очень высокие скорости нагрева, благодаря высокой теплопроводности между нагревательным элементом (графитовая ячейка) и образцом и низкой тепловой инерции самой графитовой ячейки. Сообщалось о скоростях нагрева в 1000°C/мин, хотя характерные величины составляют от 100 до 300°C/мин.

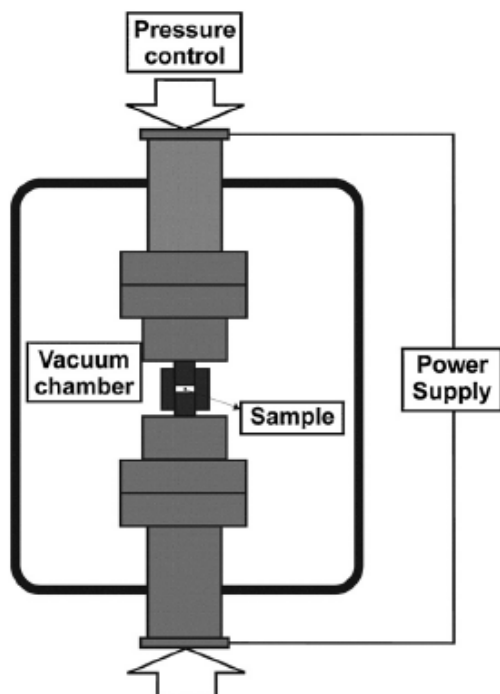
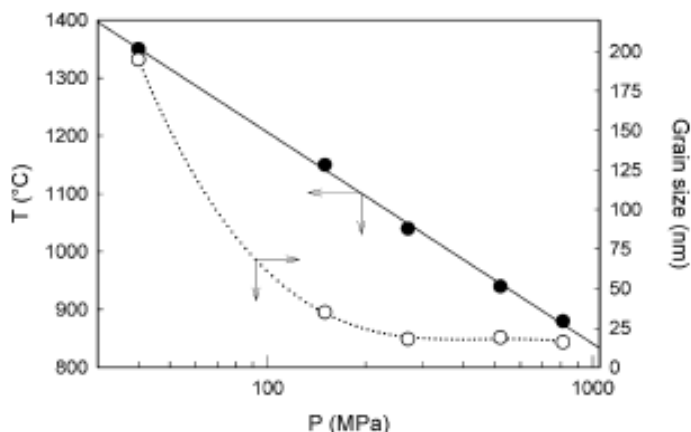


Рис. 1. Схема аппарата FAST-SPS [32].

инерции самой графитовой ячейки. Сообщалось о скоростях нагрева в 1000°C/мин, хотя характерные величины составляют от 100 до 300°C/мин.

В промышленной аппаратуре FAST столь высокие скорости нагрева достигаются благодаря использованию низковольтных (0–10 В) и высокоамперных источников питания; в больших аппаратах используются токи в 10000–15000 А. Обычно применяют импульсные прямые токи с шириной импульса порядка нескольких миллисекунд. В последних разработках стали применять широкий контроль формы токовой волны, включая постоянные, переменные и импульсные токи. Однако роль, которую играет форма токовой волны, еще предстоит выяснить.

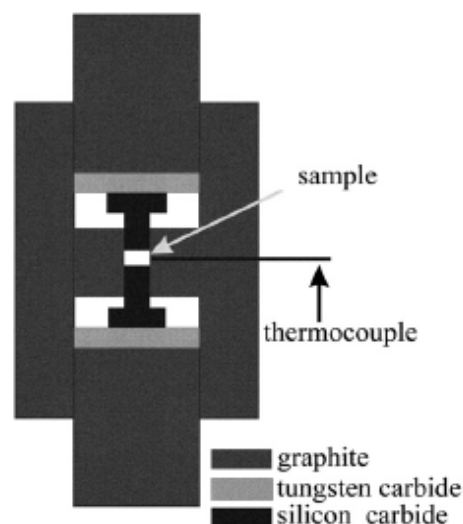


**Рис. 2.** Влияние давления на температуру спекания до 95 % объемной плотности при времени спекания 5 мин. Показан также соответствующий размер зерна.

На рис. 2 приведены характерные результаты спекания по методу FAST известного промышленного нанопорошка стабилизированного диоксида циркония

YSZ фирмы Tosoh [32]. Видно, что уже при умеренных величинах используемого одноосного давления (100 МПа) полное спекание (до 95% объемной плотности) достигается при 1200°C и времени спекания 5 мин. Это достаточно высокий результат, если вспомнить, что для получения сопоставимого уровня уплотнения традиционным методом спекания без давления требуется цикл в несколько часов при 1400°C.

Температура спекания и размер зерна могут снижены еще в большей степени, если использовать давления в несколько сотен МПа. Такой подход иногда обозначают как HP-FAST или HP-SPS (HP – high pressure, высокое давление) [33]. Т.к. предел прочности на сжатие графита не позволяет выдерживать давления больше 140 МПа, для получения таких высоких давлений для прессформ используют такие материалы как карбид вольфрама или карбид кремния. В большинстве случаев применяют двухступенчатые пресс-формы, аналогичные показанной на рис. 3. В таких аппаратах легко получают давления до 1 ГПа. Развитие метода HP-FAST впервые позволило получать плотно спеченные керамические материалы с размером зерна 10 нм в масштабах достаточных для систематических исследований объемных свойств консолидированных наноструктурных материалов. В результате в настоящее время этот метод представляет собой лучший и наиболее гибкий подход к уплотнению нанокристаллических функциональных материалов.



**Рис. 3.** Схема двухступенчатой пресс-формы в аппаратах HP-FAST [33].

### Влияние наноструктуры на объемные свойства сегнетоэлектриков

Керамические материалы на основе оксидов со структурой перовскита, такие как  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , нашли широкое применение в электронной промышленности. На их свойствах основано применение таких электронных компонентов как сегнетоэлектрическая память, многослойные керамические конденсаторы (МСКК), пьезоэлектрические элементы, пьезоэлектрические преобразователи и актуаторы (двигатели и позиционеры). Для большинства из этих применений в последние годы характерна ускоренная миниатюризация (например, в МСКК толщина диэлектрических слоев снизилась до 1 мкм). Поэтому предметом многочисленных исследований стала роль наноструктур в формировании свойств этих функциональных материалов, в частности, сегнетоэлектрической керамики  $\text{BaTiO}_3$  [34,35]. Целью исследований было выяснение фундаментальных аспектов формирования свойств в нанодиапазоне, определение предела размерных параметров, ниже которых наноструктурный титанат бария теряет сегнетоэлектрические свойства. Сообщается о синтезе объемных керамических образцов титаната бария с очень низким размером зерна [34]. Как показано в табл. 1, эти материалы приготовлены главным образом с использованием технологии спекания под высоким давлением, т.к. даже малые величины остаточной пористости приводят к снижению диэлектрической проницаемости и росту диэлектрических потерь [36].

**Таблица 1.** Примеры объемных плотных керамических образцов титанатов с нанометрическим размером зерна

Материал	Размер зерна, нм	Метод спекания	Ссылка
$\text{BaTiO}_3$	50-120	SPS	35
$\text{BaTiO}_3$	50	SPS	36
$\text{BaTiO}_3$	50	SPS	37
$\text{BaTiO}_3$	30	SPS	38
$\text{BaTiO}_3$	<50	SPS	39
$\text{BaTiO}_3$	50	SPS	40
$\text{BaTiO}_3$	20-100	SPS	41
$\text{BaTiO}_3$	20	SPS	42
$\text{BaTiO}_3$	30-100	LTHPS	43
$\text{BaTiO}_3$	35	TSS	44
$\text{BaTiO}_3$	15-100	SPS	45
$\text{BaTiO}_3$	8-100	TSS	46
$\text{BaTiO}_3$	8	TSS	47
$\text{BaTiO}_3$	15-100	SPS	47
$\text{BaTiO}_3$	15	SPS	48
$\text{BaTiO}_3$	40-1700	Многокамерное псевдоизостатическое горячее прессование (8 ГПа)	49
$\text{BaTiO}_3$	60	Спекание под давлением (5 ГПа) HIP	50
$\text{BaTiO}_3$	35	Трехступенчатое спекание	51
$\text{BaTiO}_3$	30	SPS	53
$\text{SrTiO}_3$	50		71

Acronyms: SPS – spark plasma sintering; LTHPS (low temperature high pressure sintering); TSS (two step sintering); HIP (hot isostatic pressing).

В титанате бария спонтанная поляризация возникает в результате смещения иона Ti из центра элементарной ячейки с образованием тетрагональной структуры. Фазовый переход из тетрагональной в кубическую структуру в монокристаллах происходит при температуре Кюри  $T_c = 403$  К и

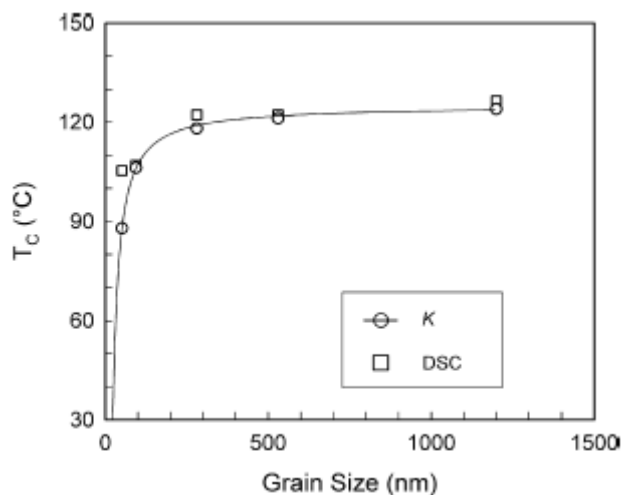


Рис. 4. Зависимость  $T_c$  керамики  $BaTiO_3$  от размера зерна [35].

соответствует потере сегнетоэлектрических свойств. Уменьшение размера зерна приводит к изменению относительной стабильности двух полиморфных модификаций и стабилизирует кубическую фазу при более низких температурах. Зависимость поляризации и  $T_c$  от размера зерна для изолированных частиц может быть рассчитана на основе теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира (ЛГД). Расчет предсказывает, что переход в кубическую фазу происходит при комнатной температуре при размере зерна

от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров [35].

Экспериментальные исследования в общем подтверждают этот результат, хотя и дают значительный разброс результатов. Жао с соавторами приготовил образцы  $BaTiO_3$  с относительной плотностью свыше 97% и размерами зерен между 50 и 1200 нм, используя SPS. Авторы подтвердили предсказанное снижение тетрагонального искажения с уменьшением размера зерна, а также снижение теплоты фазового перехода и  $T_c$  (Рис. 4). Экстраполяция их результатов показывает, что критический размер лежит в интервале 10–30 нм. Донг и сотрудники также получили плотную нанокристаллическую керамику  $BaTiO_3$  с размером зерна от 20 до 100 нм методом SPS. Они обнаружили свидетельства существования низко симметричной фазы даже на образцах с наименьшим размером зерна и пришли к выводу, что критический размер зерна для сегнетоэлектрического состояния, если и существует, то ниже 20 нм. Те же авторы получили очень плотную (99,6%) керамику  $BaTiO_3$  с размером зерна 8 нм двустадийным спеканием [46, 47].

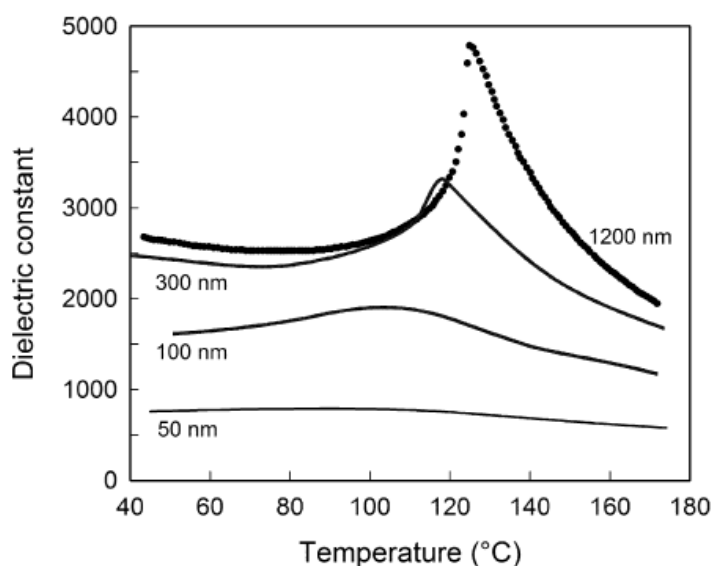


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость керамики  $BaTiO_3$  с разным размером зерна



Они наблюдали признаки сегнетоэлектрического состояния, по крайней мере в локальных масштабах, даже при таком малом размере зерна. Наиболее всестороннее обсуждение влияния размера зерна на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства  $\text{BaTiO}_3$  содержится в серии публикаций Бускальи с соавторами [35-38], которые получили образцы с размером зерна до 30 нм и относительной плотности 97%. Подтвердив уже известные корреляции между размером зерна и  $T_c$ , кристаллографической структурой и поляризацией, авторы обратили внимание на сильное влияние размера зерна на диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  (Рис. 5). Для крупнозернистой керамики на зависимости проницаемости от температуры проявляется острый пик вблизи  $130^\circ\text{C}$ , отвечающий сегнето-пара-электрическому фазовому переходу. Наноструктурные образцы обнаруживают значительное снижение величины  $\epsilon$  (до менее, чем  $1/3$  при комнатной температуре) и размытие зависимости, причем максимум сдвигается в сторону меньших температур ( $\approx 90^\circ\text{C}$  при  $d_3 = 50$  нм) и зависимость в области максимума сильно сглаживается, что объясняют распределением зерен по размеру и внутренними напряжениями [36,38]. Спонтанная и остаточная поляризация также последовательно снижаются с уменьшением размера зерна [35,49]. В керамике с очень малым размером зерна (20-30 нм) макроскопический сегнетоэлектрический гистерезис почти полностью подавлен, хотя признаки наличия переключающихся сегнетоэлектрических доменов в локальном масштабе выявляются методом силовой микроскопии пьезоотклика [36,42,46]. Следует отметить, что разброс экспериментальных результатов по разным литературным источникам может вызываться не внутренними причинами, связанными с прогрессирующим подавлением сегнетосвойств с уменьшением размеров зерен, а маскирующим воздействием внешних причин – последствий разных маршрутов синтеза, что приводит к различиям в трудно контролируемых параметрах, таких как концентрации и распределения точечных дефектов, примесных атомов и гидроксильных групп, агрегация частиц, пористость, остаточные напряжения и др.

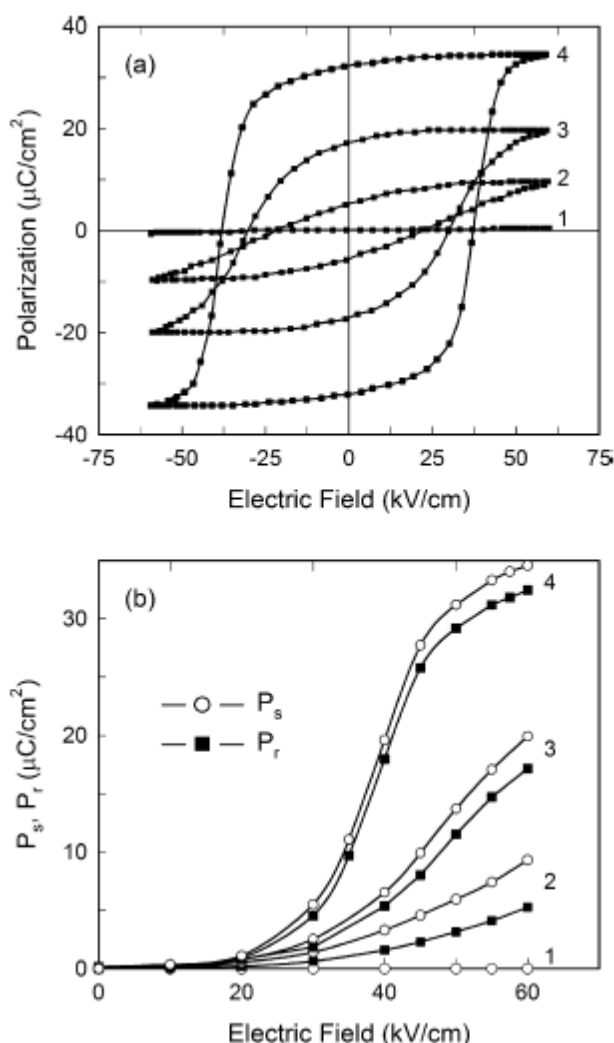
Структура межзеренных границ (ГЗ) также играет важную роль. Область ГЗ в  $\text{BaTiO}_3$  и других керамических сегнетоэлектриках является несегнетоэлектрической и характеризуется низкой величиной  $\epsilon$  по сравнению с объемом зерна. Было показано [35-38,49,51], что низкая проницаемость ГЗ определяет так называемый «эффект разбавления», приводящий к резкому снижению диэлектрической константы нанокристаллических образцов. Наличие таких слоев с характерной толщиной 1-3 нм не обязательно связано с присутствием на границах вторых фаз, но может объясняться слоями  $\text{BaTiO}_3$  с разупорядоченной или дефектной структурой или с непереключаемой поляризацией. На основе этих представлений авторы [36] указывают, что при снижении размера зерна до очень низких величин (менее 30 нм) он (размер зерна) становится наиболее важным фактором в формировании свойств  $\text{BaTiO}_3$ . Высокая плотность ГЗ совместно с возможностью сегрегации заряженных дефектов на ГЗ определяет сильный пиннинг сегнетоэлектрических доменных стенок, что тормозит движение доменных границ и переориентации поляризации. Это создает замороженную доменную структуру, остающуюся стабильной даже при действии внешних электрических полей. Еще одним внешним эффектом, связанным с присутствием ГЗ является изменение механических свойств и электропроводности [71].

Следует также отметить, что размер зерна влияет не только на величину диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , но и на такое важное свойство как управляемость  $\epsilon$  [56]. Величина управляемости  $n$  отражает изменение величины  $\epsilon$  под действием приложенного управляющего поля  $E$ :

$$n = [\varepsilon(0) - \varepsilon(E)]/\varepsilon(0)$$

где  $\varepsilon(E)$  – проницаемость керамики при величине электрического поля  $E$ , а  $\varepsilon(0)$  – проницаемость в нулевом поле. В качестве примера укажем, что управляемость в постоянном поле 40 кВ/см составляет около 65% для керамики  $\text{BaTiO}_3$  с размером зерна 1 мкм, в то время как на мелкозернистой керамике с  $d_3 = 100$  нм управляемость  $n$  снижается до величины  $<10\%$ . Следовательно, плотная нанокерамика  $\text{BaTiO}_3$  может представлять интерес для применений, где требуется достаточно высокая величина  $\varepsilon$  (порядка 1000), отсутствие гистерезиса и низкая управляемость полем, как например в конденсаторах, способных выдерживать без изменений значительные смещающие поля постоянного тока.

Другие изученные сегнетокерамики, например,  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  [57] и  $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$  (BSPT) [57-60] обнаруживают такое же поведение как и  $\text{BaTiO}_3$  при переходе величины размера зерна в нанодиапазон. Пик диэлектрической



**Рис. 6.** Петли гистерезиса, спонтанная и остаточная поляризации для керамики BSPT с размером зерна, нм: 1 – 28; 2 – 80; 3 – 375; 4 – крупнозернистой [60].

проницаемости в области сегнетоэлектрического– параэлектрического фазового перехода размывается – становится более плоским и широким, а его максимум сдвигается в сторону более низких температур. Спонтанная и остаточная поляризация постепенно снижаются, уменьшаются пьезомодули  $d_{31}$  и  $d_{33}$ .

Хангрия и сотрудники [59] получили плотную (98-99%) керамику BSPT с разным размером зерна до 24 нм методом SPS, используя в качестве исходных дисперсные порошки после механического помола. Изучены диэлектрические свойства и петли сегнетоэлектрического гистерезиса. При  $d_3 = 80$  нм по-прежнему наблюдается переключаемая макроскопическая поляризация, но при снижении  $d_3$  до 28 нм переключения поляризации уже не наблюдаются и соответственно практически исчезает макроскопическая поляризация (рис.6). Однако, силовая микроскопия пьезоотклика

обнаруживает существование сегнетоэлектрических доменов и их локальное переключение на поверхности керамических образцов так же, как и в случае нанокерамики  $\text{BaTiO}_3$ . Это еще раз подтверждает пиннинг доменных границ на

поверхности ГЗ и экранировку электрических полей на ГЗ, что и затрудняет переключения макроскопической поляризации при снижении размера зерен.

Повышение дисперсности частиц в область нанодиапазона оказывает значительное влияние и на свойства сегнетоэлектрических релаксорных материалов. Общей особенностью релаксоров является широкий размытый максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, положение которого сдвигается к более высоким температурам при увеличении частоты переменного электрического поля. В отличие от обычных сегнетоэлектриков максимум  $\epsilon$  не соответствует фазовому переходу из параэлектрической в полярную фазу, в которой появляются макроскопические домены с однородной поляризацией (дальний порядок). Вместо этого в релаксорах существует только ближний порядок, реализуемый путем образования в параэлектрической матрице полярных нанодоменов (PNR – polar nanoregions) [61,62]. Размер PNR находится в диапазоне от 2-3 нм до  $\approx 10$  нм и, таким образом, они значительно меньше типичных сегнетоэлектрических доменов. Для релаксоров, таких как  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) или  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PZN), характерны высокая диэлектрическая проницаемость ( $10^4 - 10^5$ ) в широком интервале температур и, особенно при добавлении  $\text{PbTiO}_3$ , очень высокие величины пьезомодуля ( $d_{33}$  до 2500 пК/Н по сравнению с 600 пК/Н в  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ), а также почти безгистерезисным напряжением актуации [63]. Эти свойства делают их очень привлекательными для производства промышленных актуаторов и пьезопреобразователей.

Влияние размера зерна на фазовый переход и диэлектрические свойства керамики PMN –  $\text{PbTiO}_3$  с относительной плотностью  $>90\%$  и с наименьшим размером зерна до 90 нм изучалось в работах [64-67]. В этой системе с увеличением температуры происходит фазовый переход из сегнетофазы в релаксорное состояние. На образцах 0,8 PMN – 0,2  $\text{PbTiO}_3$  наряду с прогрессирующим подавлением и размытием пика диэлектрической проницаемости наблюдали снижение температуры перехода (до 30-40°C при размере зерна 90 нм) и соответствующее замедление кинетики перехода при снижении  $d_3$ . В нанокристаллической керамике переход размывается и не наблюдается его температурный гистерезис. Хотя наименьший изученный размер зерна примерно на порядок величины превосходит размер PNR, анализ частотной зависимости максимума  $\epsilon$  уже свидетельствует о влиянии размера зерна на динамику PNR. Такое поведение может отражать факт изменения динамики PNR в слоях материала, примыкающих к ГЗ [65]. Релаксорные свойства керамики с размером зерен, равных удвоенному размеру PNR, изучено на керамических образцах системы  $0.92\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$  с плотностью 80 об.% и размером зерна 20 нм, полученных методом SPS [68]. На этих образцах исчезает фазовый переход из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние, наблюдаемый на крупнозернистых образцах при 440 К. В результате действия размерного эффекта в образцах вместо сегнетоэлектрического состояния реализуется релаксорное. Релаксорное состояние наблюдалось для всех составов нанокерамики  $(0.92-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$  ( $x = 0; 0,1$  и  $0,4$ ) на образцах с плотностью 80 об.% и размером зерен 20 нм, полученных уплотнением механически активированных порошков методом SPS [69]. Анализ частотных зависимостей  $\epsilon$  указывает на два различных типа релаксации

Фогель-Фульхеровского типа. Аналогичное поведение наблюдали для керамики PMN с размером зерна 75 нм [70]. В целом различные исследования указывают на существование структуры ядро-граничный слой в нанозернах релаксора с различной динамикой PNR в ядре и в слое. Это различие проявляется все в большей степени по мере снижения размера зерна и приводят к сильному изменению релаксорного состояния при сближении размеров зерен и PNR.

### Список использованной литературы

1. Maglia F. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm / F. Maglia, I. G. Tredici, U. Anselmi-Tamburini // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33. — P. 1045–1066.
2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // *Acta Mater.* — 2000. — Vol. 48. — P. 1–29.
3. Moriarty P. Nanostructured materials / P. Moriarty // *Rep Prog Phys.* — 2001. — Vol. 64. — P. 297–381.
4. Schoonman J. Nanostructured materials in solid state ionics / J. Schoonman // *Solid State Ionics.* — 2000. — Vol. 135, № 1–4. — P. 5–19.
5. Maier J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems / J. Maier // *Nat Mater.* — 2005. — Vol. 4, № 11. — P. 805–815.
6. Cain M. Nanostructured ceramics: a review of their potential / M. Cain, R. Morrell // *Appl Organometal Chem.* — 2001. — Vol. 15. — P. 321–330.
7. Mayo M. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles / M. Mayo // *Int Mater Rev.* — 1996. — Vol. 41, № 3. — P. 85–115.
8. Fernandez-Garcia M. Nano-structured oxides in chemistry: characterization and properties / Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A, Hanson JC, Rodriguez JA. // *Chem Rev.* — 2004. — Vol. 104. — P. 4063–4104.
9. Chraska T. Fabrication of bulk nanocrystalline ceramic materials / Chraska T., Neufuss K., Dubsky J., Ctibor P., Klementova M. // *J Thermal Spray Technol.* — 2008. — Vol. 17, № 5–6. — P. 872–877.
10. Cushing B.L. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles / Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. // *Chem Rev.* — 2004. — Vol. 104, № 9. — P. 3893–3946.
11. Park J. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals / Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. // *Angew Chem Int Ed.* — 2007. — Vol. 46, № 25. — P. 4630–4660.
12. Segal D. Chemical synthesis of ceramic materials / Segal D. // *J Mater Chem.* — 1997. — Vol. 7. — P. 1297–1305.
13. Cao G. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications.* — London: Imperial College Press, 2004.
14. Chaim R. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review / Chaim R., Levin M., Shlayer A., Estournes C. // *Adv Appl Ceram.* — 2008. — Vol. 107. — P. 159–69.
15. Binner J. Processing of bulk nanostructured ceramics / Binner J., Vaidyanathan B. // *J Eur Ceram Soc.* — 2008. — Vol. 28. — P. 1329–1339.
16. Chen I. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth / Chen I., Wang X.-H. // *Nature.* — 2000. — Vol. 404. — P. 168–171.
17. Lin F.J.T. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique / Lin F.J.T., De Jonghe L.C., Rahaman M.N. // *J Am Ceram Soc.* — 1997. — Vol. 80, № 9. — P. 2269–2279.
18. Wang X.-H. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I.  $Y_2O_3$  / Wang X.-H., Chen P.L., Chen I.W. // *J Am Ceram Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 431–437.
19. Rahaman M.N.R. *Ceramic processing and sintering* / Rahaman M.N.R. — New York: Marcel Dekker, 2003. — P. 515–516.
20. Uchic M. Sinter-forging of nanophase  $TiO_2$  / Uchic M., Hoffler H.J., Flick W.J., Tao R., Kurath P., Averback R.S. // *Scripta Met Mater.* — 1992. — Vol. 26. — P. 791–796.
21. Hague D.C. Sinter-forging of nanocrystalline zirconia: i, experimental / Hague D.C., Mayo M.J. // *J Am Ceram Soc.* — 1997. — Vol. 80. — P. 149–156.

22. Barrera-Solano C. YSZ powders from gels: densification and microstructure characterization / Barrera-Solano C., Esquivias L., Pintero M. // *J Eur Ceram Soc.* — 1998. — Vol. 18. — P. 1429–1438.
23. Morgan P.E.D. In: Kuczynski G.C., Hooton N.A., Gibbon C.F., editors. Sintering and related phenomena / Morgan P.E.D., Scala E. — New York: Gordon and Breach, 1967. — P. 861–894.
24. Vasilos T. In: Burke JJ, Reed NL, Weiss V, editors. Ultrafine-grain ceramics / Vasilos T., Rhodes E. — New York: Syracuse University Press, 1970. — P. 137–172.
25. Huppertz H. Multianvil high-pressure/high-temperature synthesis in solid state chemistry / Huppertz H. // *Z Kristallogr.* — 2004. — Vol. 219. — P. 330–338.
26. Bulk nanocomposite magnets produced by dynamic shock compaction / Chen K.H., Jin Z.Q., Li J., Kennedy G. [et al.] // *J Appl Phys.* — 2004. — Vol. 96. — P. 1276–1278.
27. McKittirck J. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics with submicron microstructures obtained through microwave sintering, plasma sintering and shock compaction / McKittirck J., Tunaboylu B., Katz J.D., Nellis W. // *Mater Res Soc Symp.* — 1992. — Vol. 274. — P. 149–154.
28. Huang H. Influences of dynamic compaction on lithium intercalation into graphite anode / Huang H., Kelder E.M., Jak M.J.G., Schoonman J. // *Solid State Ionics.* — 2001. — Vol. 139. — P. 67–74.
29. Dynamically compacted all-ceramic lithium-ion batteries / Jak M.J.G., Ooms F.G.B., Kelder E.M., Legerstee W.J., Schoonman J., Weisenburger A. // *J Power Sources.* — 1999. — Vol. 80. — P. 83–89.
30. Tokita M.J. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology / Tokita M.J. // *J Soc Powder Technol Jpn.* — 1993. — Vol. 30. — P. 790–804.
31. Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening / Shen Z., Zhao Z., Peng H., Nygren M. // *Nature.* — 2002. — Vol. 417. — P. 266–269.
32. Munir Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method / Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. // *J Mater Sci.* — 2006. — Vol. 41. — P. 763–777.
33. Anselmi-Tamburini U. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials / Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A. // *Scripta Mater.* — 2006. — Vol. 4. — P. 823–828.
34. Hungría T. Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezoelectric materials / Hungría T., Galy J., Castro A. // *Adv Eng Mater.* — 2009. — Vol. 11, № 8. — P. 615–631.
35. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Zhao Z., Buscaglia V., Viviani M., Buscaglia M.T., Mitoseriu L., Testino A. [et al.] // *Phys Rev B.* — 2004. — Vol. 70: 024107.
36. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Buscaglia M.T., Viviani M., Buscaglia V., Mitoseriu L., Testino A., Nanni P. [et al.] // *Phys Rev B.* — 2006. — Vol. 73:064114.
37. Raman and AFM piezoresponse study of dense BaTiO<sub>3</sub> nanocrystalline ceramics / Buscaglia V., Buscaglia M.T., Viviani M., Ostapchuk T., Gregora I., Petzelt J. [et al.] // *J Eur Ceram Soc.* — 2005. — Vol. 25. — P. 3059–3062.
38. Nanostructured barium titanate ceramics / Buscaglia V., Viviani M., Buscaglia M.T., Nanni P., Mitoseriu L., Testino A. [et al.] // *Powder Technol.* — 2004. — Vol. 148. — P. 24–27.
39. Licheri R. Self-propagating high-temperature synthesis of barium titanate and subsequent densification by spark plasma sintering (SPS) / Licheri R., Fadda S., Orrù R., Cao G., Buscaglia V. // *J Eur Ceram Soc.* — 2007. — Vol. 27. — P. 2245–2253.
40. Deng X.Y. Grain-size effects on the hardness of nanograin BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Deng X.Y., Wang X.H., Gui Z.L., Li L.T., Chen I.W. // *J Electroceram.* — 2008. — Vol. 21. — P. 238–241.
41. Deng X. Phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering / Deng X., Wang X., Wen H., Kang A., Gui Z., Li L. // *J Am Ceram Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 3. — P. 1059–1064.
42. Deng X. Ferroelectric properties of nanocrystalline barium titanate ceramics / Deng X., Wang X., Wen H., Chen L., Chen L., Li L. // *Appl Phys Lett.* — 2006. — Vol. 88:252905.
43. Jeżowski A. Influence of crystallite size on the thermal conductivity in BaTiO<sub>3</sub> nanoceramics / Jeżowski A., Mucha J., Pazik R., Strek W. // *Appl Phys Lett.* — 2007. — Vol. 90:114104.
44. Wang X-H. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO<sub>3</sub> and Ni-Cu-Zn ferrite / Wang X-H., Deng H-Y., Bai H-L., Zhou H., Qu W-G., Li L-T. // *J Am Ceram Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 438–443.

45. Wang X. Processing, microstructure and properties of nanograin barium titanate ceramics by spark plasma sintering / Wang X., Deng X., Li L. // *Mater Sci Forum*. — 2009. — Vol. 606. — P. 135–137.
46. Wang X. Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nanograin barium titanate ceramics / Wang X., Deng X., Wen H., Li L. // *Appl Phys Lett*. — 2006. — Vol. 89:162902.
47. Deng X.Y. Preparation of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Deng X.Y., Li D.J., Li J.B., Wang X.H., Li L.T. // *Sci China Ser E-Technol Sci*. — 2009. — Vol. 52, № 6. — P. 1730–1734.
48. Extrinsic effects on dielectric response of ultrafine grain BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Zhang H., Deng X., Li T., Zhang W., Chen R., Tian W. [et al.] // *Appl Phys Lett*. — 2010. — Vol. 97:162913.
49. Frey M.H. The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics / Frey M.H., Xu Z., Han P., Payne D.A. // *Ferroelectrics*. — 1998. — Vol. 206–7. — P. 337–353.
50. Polotai A.V. Preparation and size effect in pure nanocrystalline barium titanate ceramics / Polotai A.V., Ragulya A.V., Ranall C.A. // *Ferroelectrics*. — 2003. — Vol. 288. — P. 93–102.
51. Guo X. Enhancement of p-type conductivity in nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Guo X., Pithan C., Ohly C., Jia C.L. // *Appl Phys Lett*. — 2005. — Vol. 86:082110.
52. Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> nanoceramics prepared by a three-step high-pressure sintering method / Xiao C.J., Zhang W.W., Chi Z.H., Li F.Y., Feng S.M., Jin C.Q. [et al.] // *Phys Stat Sol A*. — 2007. — Vol. 204, № 3. — P. 874–880.
53. The phase transitions and ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics fabricated by pressure assisted sintering / Xiao C.J., Chi Z.H., Zhang W.W., Li F.Y., Feng S.M., Jin C.Q. [et al.] // *J Phys Chem Solids*. — 2007. — Vol. 68. — P. 311–314.
54. Xiao C.J. Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Xiao C.J., Jin C.Q., Wang X.H. // *Mater Chem Phys*. — 2008. — Vol. 111. — P. 209–212.
55. Xiao C.J. Grain-size effects on thermal properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Xiao C.J., Li Z.X., Deng X.R. // *Bull Mater Sci*. — 2011. — Vol. 34, № 4. — P. 963–966.
56. Curecheriu L. Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics / Curecheriu L., Buscaglia M.T., Buscaglia V., Zhao Z., Mitoseriu L. // *Appl Phys Lett*. — 2010. — Vol. 97:242909.
57. Randall C.A. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics / Randall C.A., Kim N., Kucera J-P., Cao W., Shrout T.R. // *J Am Ceram Soc*. — 1998. — Vol. 81. — P. 677–688.
58. Alguero M. Macroscopic ferroelectricity and piezoelectricity in nanostructured BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics / Alguero M., Amarin H., Hungria T., Galy J., Castro A. // *Appl Phys Lett*. — 2009. — Vol. 94:012902.
59. Hungria T. Nanostructured ceramics of BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> with tailored grain size by spark plasma sintering / Hungria T., Amarin H., Alguero M., Castro A. // *Scripta Mater*. — 2011. — Vol. 64. — P. 97–100.
60. Amarin H. Apparent vanishing ferroelectricity in nanostructured BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> / Amarin H., Jimenez R., Ricote J., Hungria T., Castro A., Alguero M. // *J Phys D: Appl Phys*. — 2010. — Vol. 43:285401.
61. Samara G.A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO<sub>3</sub> perovskites / Samara G.A. // *J Phys: Condens Matter*. — 2003. — Vol. 15. — P. R367–R411.
62. Shvartsman V.V. Lead-free relaxor ferroelectrics / Shvartsman V.V., Lupascu D.C. // *J Am Ceram Soc*. — 2012. — Vol. 95. — P. 1–26.
63. Park S-E. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals / Park S-E., Shrout T.R. // *J Appl Phys*. — 1997. — Vol. 82. — P. 1804–1811.
64. Size-driven relaxation and polar states in PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-based system / Carreaud J., Gemeiner P., Kiat J.M., Dkhil B., Bogicevic C., Rojac T. [et al.] // *Phys Rev B*. — 2005. — Vol. 72:174115.
65. Effect of grain size on the transition between ferroelectric and relaxor states in 0.8Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.2PbTiO<sub>3</sub> ceramics / Jimenez R., Amarin H., Ricote J., Carreaud J., Kiat J.M., Dkhil B. [et al.] // *Phys Rev B*. — 2008. — Vol. 78:094103.
66. Amarin H. Submicron and nanostructured 0.8Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.2PbTiO<sub>3</sub> ceramics by hot pressing of nanocrystalline powders / Amarin H., Ricote J., Jimenez R., Holc J., Kosec M., Alguero M. // *Scripta Mater*. — 2008. — Vol. 58. — P. 755–758.
67. Alguero M. Size effect in morphotropic phase boundary Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> / Alguero M., Ricote J., Jimenez R., Ramos P., Carreaud J., Dkhil B. // *Appl Phys Lett*. — 2007. — Vol. 91:112905.

68. Alguero M. Relaxor behavior, polarization buildup, and switching in nanostructured  $0.92\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$  ceramics / Alguero M., Hungria T., Amorin H., Ricote J., Galy J., Castro A. // *Small*. — 2007. — Vol. 3. — P. 1906–1911.

69. Amorin H. Relaxor behavior in nanostructured  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}-3-\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}-3-\text{PbTiO}_3$  ceramics / Amorin H., Jimenez R., Hungria T., Castro A., Alguero M. // *Appl Phys Lett*. — 2009. — Vol. 94:152902.

70. Carreaud J. Dielectric evidences of core-shell-like effects in nanosized relaxor  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  / Carreaud J., Bogicevic C., Dkhil B., Kiat J.M. // *Appl Phys Lett*. — 2008. — Vol. 92:242902.

71. Lupetin P. Mesoscopic charge carriers chemistry in nanocrystalline  $\text{SrTiO}_3$  / Lupetin P., Gregori G., Maier J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2010. — Vol. 49. — P. 10123–10126.

Надійшла до редколегії 07.12.2013.

### **В. В. Приседський НАНОСТРУКТУРНІ КЕРАМІЧНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ**

*В обзорі розглянуто методи синтезу і консолідації об'ємних наноструктурних керамічних матеріалів на основі сегнетоелектричних оксидів сімейства перовскіту. Особлива увага приділяється розмірному ефекту – впливу зменшення розміру зерен в нанодіапазоні (1 – 100 нм) на електрофізичні властивості полікристалічних матеріалів. Одержання наноструктурної кераміки з високою об'ємною щільністю і дуже малим розміром зерна є надзвичайно складною задачею, яка дуже часто вирішується шляхом спікання попередньо синтезованих нанопорошків. Розглянуто особливості основних методів синтезу нанопорошків, а також їх консолідації і ущільнення в компактні наноструктурні вироби. Серед оксидів зі структурою перовскіту найбільш успішні результати консолідації і вивчення властивостей досягнуто на наноструктурній кераміці титанату барію. Детально розглянуто вплив наноструктури на електрофізичні властивості сегнетокераміки.*

**Ключові слова:** нанопорошок; наноструктурна кераміка; синтез; консолідація; титанат барію; електрофізичні властивості.

### **V.V. Prisedsky NANOSTRUCTURED CERAMIC FUNCTIONAL MATERIALS**

*Mechanisms of the thermal decomposition of the oxalate precursors  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZrO}_3$  were found. Compositions of roentgenoamorphous intermediate decomposition products were found for the first time. It was indicated that thermal decomposition reaction progresses by several parallel mechanisms. Also individual chemical compounds that are  $\text{Ba}[\text{TiO}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{ZrO}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]$ ,  $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$  and mixture  $(\text{BaCO}_3 + \frac{1}{2}\text{Zr}_2\text{O}_3\text{CO}_3)$  thermolysis intermediate products were synthesized for the first time, and mechanisms of their thermal decomposition were studied. The existence of polytitanyl and polyzirconyl carbonates with the general formula –  $\text{Me}_n\text{O}_{2n-1}\text{CO}_3$ , where  $n$  takes values 1, 2, 4 and 26, was experimentally found for the first time.*

*Mechanisms of the solid-phase synthesis of titanites of strontium, barium and lead, and zirconates of barium and lead in thermal decomposition products of oxalate precursors were found. A kinetic model for the analysis of low- and high-temperature branches of the solid-phase synthesis of the phase was suggested.*

*Dependences of a frequency of valence vibrations of the B–O bond in perovskites on nanodisperse powder particles sizes that allow controlling nanoparticle sizes by the infrared spectroscopy method were got. Dependences of a phase transition temperature of the piezoelectric-ferroelectric type and of other electrophysical properties on a nanodisperse and nanostructural state of perovskite materials were found.*

*A laboratory methodology of making of nanodisperse powders of ferro- and piezoelectric materials on basis of  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  was worked out. Process conditions that allow forming a necessary nanodisperse state of powders were found. The engineered method of the nanopowders making allows dropping a synthesis temperature by 250 – 350°C and therefore allows dropping a piezoelectric materials sintering temperature by 200 – 350°C in comparison with a temperature of synthesis and sintering of materials made according to the traditional ceramic technology.*

**Keywords:** oxalate precursor, nanocrystals, phase transition, synthesis mechanism, synthesis kinetics, perovskite, electrophysical properties.

**Приседський Вадим Викторович** – д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри общей хімії ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Україна, e-mail: [prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua](mailto:prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua).