

# СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРОВСКИТОВОГО СЕМЕЙСТВА

<sup>1</sup>Приседский В.В., <sup>2</sup>Погибко В.М.

Донецкий национальный технический университет, г.Донецк, Украина

e-mail: [prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua](mailto:prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua)

НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, г.Донецк, Украина

При переходе элементов структуры керамики к наномасштабу проявляются эффекты, существенно изменяющие свойства функциональных материалов при сохранении их основного химического и фазового состава. Одним из перспективных методов синтеза чистых и дисперсных оксидов перовскитового семейства является термообработка оксалатных прекурсоров. Возможность получения сложных прекурсоров типа  $A_1A_2[B_1B_2(C_2O_4)_n]$  особенно важна при синтезе твердых растворов типа цирконата-титаната свинца (ЦТС) или его бессвинцовых аналогов.

Методами гравиметрии, ДТА, РФА, РФС, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии изучены стадии и промежуточные продукты термического разложения оксалатных прекурсоров  $SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  и твердых растворов ЦТС. Существенным препятствием для детального понимания механизмов термического разложения оксалатных прекурсоров титаната бария и других перовскитовых оксидов является аморфность промежуточных продуктов и сложность получения представительной информации методами локального зондового анализа. Более полную схему процессов термолиза прекурсоров мы получили сопоставлением результатов термогравиметрии прекурсоров и искусственно синтезированных возможных промежуточных продуктов разложения.

В продуктах термолиза реакция синтеза перовскитовой фазы протекает по нескольким параллельным направлениям, часть из которых ведут к синтезу нанокристаллических титанатов или цирконатов при сравнительно низких температурах. Выход продуктов по этим ветвям процесса возрастает с увеличением скорости нагрева. Предложена кинетическая модель для анализа низко- и высокотемпературной ветвей синтеза перовскитовой фазы.

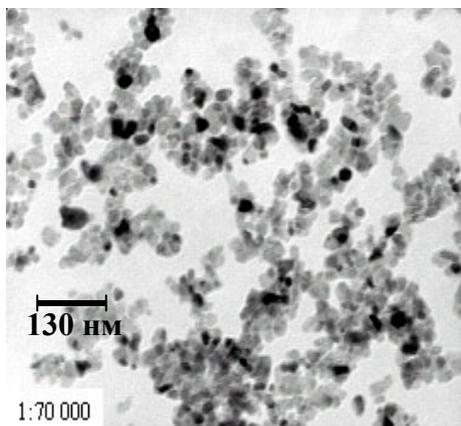


Рис. ПЭМ синтезированного порошка ЦТС  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3 + 0,7$  мол.%  $MnO_2$

На основе найденных закономерностей разработана лабораторная методика синтеза нанодисперсных порошков титанатов и цирконатов бария, стронция и свинца.

На нанокристаллических порошках сегнето-электрическая температура Кюри снижается с уменьшением размера кристаллов  $d$  в нанодиапазоне:  $T_{C(d)} = T_C(1 - c/d)$ . В ИК спектрах синтезированных нанодисперсных порошков обнаружена зависимость частоты валентных колебаний  $Ti - O$  и  $Zr - O$  в октаэдрах  $Ti(Zr)O_6$  от размера кристаллов.

В то же время в наноструктурной керамике экспериментально не наблюдается значимого снижения температуры Кюри  $T_C$ . Это подтверждает, что консолидированные наносистемы являются связанными, то есть собственные колебания всех частиц (кристаллитов) в рамках одного зерна представляют собой некоторый согласованный ансамбль осцилляторов.

Уровень пьезосвойств керамики  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ , полученной из наноразмерных порошков, значительно превышает уровень пьезосвойств керамики, полученной традиционным методом. Так, величина пьезомодуля  $d_{31}$  выше на 40%, а относительная диэлектрическая проницаемость выше на 60%, что особенно важно для пьезоэлементов мембранного типа. Керамика, полученная из нанопорошка материала ЦТС 52/48 легированного только 0,7% моль  $MnO_2$ , имеет свойства на 10 – 15% лучше, чем промышленная марка ЦТССт-3, которая кроме марганца содержит Sr, Bi, и пр. Поскольку температура Кюри такого материала на 95°C выше, чем для ЦТССт-3, им, как показали испытания экспериментальных образцов пьезоэлементов у потребителей, можно заменить промышленную марку при изготовлении целого ряда пьезоэлементов для радиоэлектронных устройств. Значительно, на 250–300°C снижается температура спекания керамики.

Исследования наноструктурной пьезокерамики показали, что ее электрофизические и физико-механические свойства зависят как от нано-, так и микроструктуры.