

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Погибко В.М., Приседский В.В. ⁽¹⁾

НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, 83096б, Донецк, Бак.Комиссаров, 17а

⁽¹⁾Донецкий национальный технический университет, 83001, Донецк, Артема, 58

e-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

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 $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ 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.

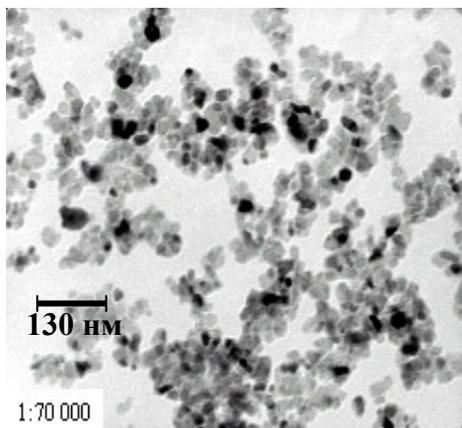


Рис. ПЭМ синтезированного порошка ЦТС $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3 + 0,7$ мол.% MnO_2

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 и собственные колебания всех кристаллитов одного зерна представляют собой 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.