

УДК 537.226.33

**Л.Е. ПУСТОВАЯ, А.А. НЕСТЕРОВ, В.В. КРИКОВ, А.С. ПАХОМОВ**

## **СИНТЕЗ МЕТОДОМ «ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ» НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ПЬЕЗОФАЗ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ**

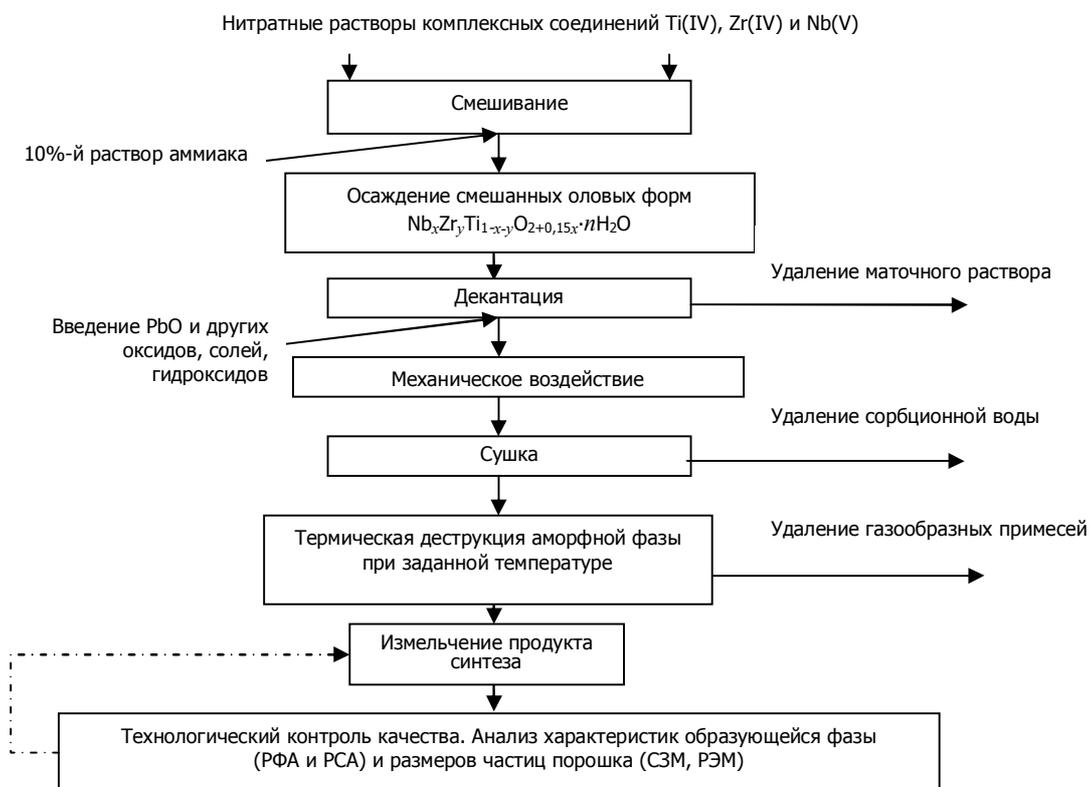
*Разработан метод «химической сборки» многофункциональных матриц нанопрекурсоров, структура скелета которых аналогична структуре конечного продукта реакции, используемый для синтеза различных фаз оксидов на основе цирконата-титаната и ниобата свинца. Метод позволяет управлять структурой, размером частиц, дефектностью получаемых порошков, а также электрофизическими параметрами пьезокерамики, сделанной на их основе. Показана перспектива использования высоких значений  $d_{31}$  и  $d_{33}$  и  $K_p$  в качестве детекторов в устройствах ультразвуковой диагностики, фильтров на поверхностных акустических волнах и т.д.*  
**Ключевые слова:** сегнетоэлектрический материал, керамика, прекурсоры, перовскит, пироклор, метод твердофазных реакций, метод «химической сборки».

**Введение.** Во многих отраслях современной науки и техники пьезокерамические преобразователи различных типов находят широкое применение. Наибольшее значение из них имеют материалы на основе оксидных фаз со структурой типа перовскита. Порошки этих фаз в промышленных масштабах, как правило, получают методом твердофазных реакций (МТФР), который имеет ряд существенных недостатков. К основным из них следует отнести нарушение стехиометрического состава пьезофаз за счет испарения или термического разложения прекурсоров, высокую и неконтролируемую дефектность продуктов реакций, неконтролируемый гранулометрический состав такой шихты. Это приводит к формированию из нее керамики с несовершенной макро- и микроструктурой. Такая керамика характеризуется недостаточно высоким электрическим сопротивлением, что в ряде случаев не позволяет провести ее эффективную поляризацию. Это, наряду с неконтролируемой дефектностью, приводит к низкой воспроизводимости свойств пьезокерамических преобразователей и изменению их электрофизических параметров (ЭФП) во времени. В связи с этим активно ведутся поиски альтернативных вариантов синтеза оксидных фаз указанного типа, лишенных вышеперечисленных недостатков [1-5]. Наиболее перспективными считаются низкотемпературные методы, к которым относят золь-гель технологию, алкоксидный метод и их различные сочетания. Однако эти способы также имеют ограничения. Так, при синтезе оксидных фаз с использованием золь-гель технологии продукты реакции зачастую содержат примеси карбонатов, сульфатов и других веществ, для разложения которых требуются высокие температуры, что существенно снижает возможности его применения. Алкоксидный метод позволяет получать высокодисперсные однородные порошки пьезофаз, но исходные компоненты дорогостоящи, а частицы пьезофаз настолько дефектны, что без дополнительной высокотемпературной обработки не пригодны для изготовления качественной пьезокерамики.

Нами разработан новый метод синтеза фаз кислородно-октаэдрического типа, основанный на принципе «химической сборки». Этот метод предусматривает использование в качестве одного из прекурсоров полифункциональных матриц, строение каркаса которых подобно строению подрешетки (В) конечного продукта реакции. Указанная матрица при нормальных условиях заполняется катионами, формирующими подрешетку (А) целевой фазы, за счет самопроизвольно протекающих в системе процессов обмена или внедрения. Применение этого метода позволяет управлять кристаллохимическим строением и дефектностью синтезируемых пьезофаз, а также размером частиц получаемых порошков. Использование шихты с заданными параметрами позволяет целенаправленно формировать оптимальную нано-, мезо- и микроструктуру керамических пьезоматериалов, а следовательно, на основе пьезофазы фиксированного качественного и количественного состава изготавливать пьезокерамику с различным сочетанием ЭФП.

**Методика эксперимента и его результаты.** Исследование процессов синтеза осуществляли методами ДТА, ТГА (дериватограф Diamond T6/DTA), РСА, РФА (дифрактометр ARL X'TRA, Cu-K $\alpha_1$  излучение, Ni $\beta$ -фильтр). Размер порошков шихты определяли методами сканирующей зондовой (Solver PRO-M) и растровой электронной (JSM-6390LA) микроскопии. ЭФП керамических материалов определяли в соответствии с ГОСТ 12370-80 в динамическом режиме, а также квазистатическими методами на установках «Атолл-3М», «Рубин», «Лиман».

Принципиальная технологическая схема метода синтеза пьезофаз, основанного на «химической сборке» представлена на рисунке. Метод опробован на оксидных фазах кислородно-октаэдрического типа со структурой типа перовскита и тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы. В качестве прекурсоров в рамках данного метода использовали предварительно синтезированные при заданных параметрах системы оловые формы гидроксидов титана (IV), циркония (IV) и ниобия (V) [2, 3]. Эти матрицы заполнялись катионами Pb $^{2+}$ , Zn $^{2+}$  и Ni $^{2+}$  и др. в процессе их взаимодействия с оксидами или гидроксидами указанных элементов. Для этого к гелю необходимого состава и строения добавляли смесь порошков оксидов или гелей соответствующих гидроксидов Me $^{n+}$  и полученная суспензия в течение часа подвергалась механической обработке. Образовавшийся аморфный продукт реакции кристаллизовался при различных температурах в интервале 450-800°C. По данным РСА [3, 4] величины областей когерентного рассеяния (ОКР) первичных кристаллитов имеют средний размер от 25 до 65 нм. Дальнейшее увеличение температуры и времени обжига шихты, согласно сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), способствует быстрому росту размеров частиц порошков и формированию структуры перовскита. Это сопровождается снижением значений микродеформаций ( $\Delta d/d$ ) и среднеквадратичных статистических смещений атомов ( $\sqrt{u_2}$ ), что свидетельствует об уменьшении степени дефектности формирующихся в системах фаз.



Принципиальная технологическая схема формирования оксидных фаз на основе цирконата-титаната и ниобата свинца методом «химической сборки»

Было установлено, что шихта, полученная с использованием низкотемпературной технологии, отличается не только меньшими размерами отдельных частиц, но и узкой полосой дисперсности. Этот фактор, наряду с отсутствием стадии помола, подавляет скорость рекристаллизации образцов при спекании пресс-заготовок, что уменьшает размер зерен керамики фиксированного качественного и количественного состава на порядок по сравнению с образцами, изготовленными из шихты, синтезированной в рамках МТФР [6-9].

**Выводы.** С использованием метода «химической сборки», основанного на применении в качестве прекурсоров определенных форм гидроксидов титана (IV), циркония (IV) и ниобия (V), были получены наноразмерные порошки пьезофаз с управляемыми размером частиц и полосой дисперсности, что позволило достичь оптимального соотношения между объемом зерен и размерами доменов. Керамика на основе фазы фиксированного качественного и количественного состава, изготовленная из таких прекурсоров, в зависимости от задаваемой архитектуры керамического каркаса, может иметь различное сочетание ЭФП и, следовательно, использоваться для изготовления как пьезоизлучателей, так и пьезоприемников.

### Библиографический список

1. Нестеров А.А. Введение в теорию и практику синтеза оксидных фаз: учеб. пособие / А.А. Нестеров, Л.Е. Пустовая. – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2008. – 196 с.
2. Нестеров А.А. Низкотемпературный синтез фаз системы ЦТС и электрофизические свойства материалов на их основе / А.А. Нестеров, К.С. Масуренков, Е.В. Карюков // Журн. прикладной химии. – СПб., 2009. – Т.82, №3. – С. 377-381.
3. Нестеров А.А. Синтез фаз состава  $PbNb_2O_6$  и  $BaNb_2O_6$  с использованием активных прекурсоров / А.А. Нестеров, К.С. Масуренков, Е.В. Карюков // Журн. прикладной химии. – СПб., 2009. – Т.82, №3. – С.382-385.
4. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 230 с.
5. Суровяк А.З. Тонкие сегнетоэлектрические пленки / А.З. Суровяк, А.Е. Панич, В.П. Дудкевич. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. пед. ун-та, 1994. – 200 с.
6. Влияние технологических параметров на формирование перовскитных фаз в системах  $PbO-TiO_{2-x}H_2O$  и  $PbO-(Ti,Me_{1-y})O_{2-x}H_2O$  (Me=Mn, Sn) / Ал. Ан. Нестеров [и др.] // Изв. Рос. акад. наук. Сер. физ. – 2004. – Т.68(5). – С.711-713.
7. Влияние способа синтеза на электрофизические свойства керамики состава  $Pb_{0,76}Ca_{0,24}Ti_{0,94}(Cd_{0,5}W_{0,5})_{0,06}O_3$  / А.А. Нестеров [и др.] // Изв. Рос. акад. наук. Сер. Неорганические материалы. – 2004. – Т.40(12). – С.1530-1534.
8. Нестеров А.А. Влияние дисперсности шихты на свойства керамических пьезоматериалов / А.А. Нестеров, К.С. Масуренков, Е.В. Карюков // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т.81, №12. – С.1949-1952.
9. Нестеров А.А. Низкотемпературный синтез фаз системы ЦТС и электрофизические свойства материалов на их основе / А.А. Нестеров, К.С. Масуренков, Е.В. Карюков // Журн. прикладной химии. – 2009. – Т.82, №3. – С. 377-381.

Материал поступил в редакцию 01.11.10.

### References

1. Nesterov A.A. Vvedenie v teoriyu i praktiku sinteza oksidnyh faz: ucheb. posobie / A.A. Nesterov, L.E. Pustovaya. – Rostov n/D: Izdatel'skii centr DGTU, 2008. – 196 s. – In Russian.
2. Nesterov A.A. Nizkotemperaturnyi sintez faz sistemy CTS i elektrofizicheskie svoistva materialov na ih osnove / A.A. Nesterov, K.S. Masurenkov, E.V. Karyukov // Journ. prikladnoi himii. – SPb., 2009. – T.82, №3. – S. 377-381. – In Russian.

3. Nesterov A.A. Sintez faz sostava  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  i  $\text{NaNb}_2\text{O}_6$  s ispol'zovaniem aktivnykh prekursorov / A.A. Nesterov, K.S. Masurenkov, E.V. Karyukov // Journ. prikladnoi himii. – SPb., 2009. – T.82, №3. – S.382-385. – In Russian.
4. Kovba L.M. Rentgenofazovyi analiz / L.M. Kovba, V.K. Trunov. – M.: Izd-vo Mosk. un-ta, 1979. – 230 s. – In Russian.
5. Surovyak A.Z. Tonkie segnetoelektricheskie plenki / A.Z. Surovyak, A.E. Panich, V.P. Dudkevich. – Rostov n/D: Izd-vo Rost. ped. un-ta, 1994. – 200 s. – In Russian.
6. Vliyanie tehnologicheskikh parametrov na formirovanie perovskitnykh faz v sistemakh  $\text{PbO-TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{PbO-(Ti}_y\text{Me}_{1-y})\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Me=Mn, Sn) / Al. An. Nesterov [i dr.] // Izv. Ros. akad. nauk. Ser. fiz. – 2004. – T.68(5). – S.711-713. – In Russian.
7. Vliyanie sposoba sinteza na elektrofizicheskie svoistva keramiki sostava  $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{Ti}_{0,94}(\text{Cd}_{0,5}\text{W}_{0,5})_{0,06}\text{O}_3$  / A.A. Nesterov [i dr.] // Izv. Ros. akad. nauk. Ser. Neorganicheskie materialy. – 2004. – T.40(12). – S.1530-1534. – In Russian.
8. Nesterov A.A. Vliyanie dispersnosti shihty na svoistva keramicheskikh p'ezomaterialov / A.A. Nesterov, K.S. Masurenkov, E.V. Karyukov // Journ. prikladnoi himii. – 2008. – T.81, №12. – S.1949-1952. – In Russian.
9. Nesterov A.A. Nizkotemperaturnyi sintez faz sistemy CTS i elektrofizicheskie svoistva materialov na ih osnove / A.A. Nesterov, K.S. Masurenkov, E.V. Karyukov // Journ. prikladnoi himii. – 2009. – T.82, №3. – S. 377-381. – In Russian.

**L.E. PUSTOVAYA, A.A. NESTEROV, V.V. KRIKOV, A.S. PAKHOMOV**

#### **«CHEMICAL ASSEMBLY» SYNTHESIS OF PIEZO-PHASE NANOSIZE POWDERS USED FOR PIEZO-CERAMICS MANUFACTURING**

*«Chemical assembly» method of the nanoprecursors multifunctional matrixes which skeleton structure is similar to the structure of a final reaction product is developed. The method is used for the synthesis of various oxide phases on the basis of zirconate-titanate and lead niobate. The method allows to control the structure, size of particles, deficiency of the produced powders, and electrophysical parameters of piezo-ceramics made on their basis. Application prospects of high values of  $d_{31}$  и  $d_{33}$  и  $K_p$  as ultrasonic detectors, acoustic-surface waves filters, etc., are shown.*

**Key words:** ferroelectric material, ceramics, precursors, perovskite, pyrochlore, solidphase reaction method, «chemical assembly» method.

**ПУСТОВАЯ Лариса Евгеньевна**, доцент кафедры «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды» Донского государственного технического университета, кандидат химических наук (1999), доцент (2004). Окончила Ростовский государственный университет (1993). Область научных интересов: технология неорганических материалов, защита окружающей среды. Автор 56 научных публикаций.

lapus1@yandex.ru

**НЕСТЕРОВ Алексей Анатольевич** (р. 1948), профессор химического факультета Южного федерального университета, доктор технических наук (1998), профессор (2000). Окончил Ростовский государственный университет (1971).

Область научных интересов: химия твердого тела, технология неорганических веществ, химия и технология функциональных материалов.

Автор 325 научных публикаций. Имеет 17 авторских свидетельств и 4 патента на изобретения.

lanesan@mail.ru

**КРИКОВ Владимир Валерьевич** (р. 1954), старший преподаватель кафедры «Общая и неорганическая химия» Южного федерального университета. Окончил Ростовский государственный университет (1983).

Область научных интересов: технология неорганических материалов, пьезокерамика.

Автор 17 научных публикаций.

krikovvv@mail.ru

**ПАХОМОВ Александр Сергеевич** (р. 1952), старший преподаватель кафедры «Общая и неорганическая химия» Южного федерального университета. Окончил Саратовский государственный университет (1975).

Область научных интересов: технология неорганических материалов, пьезокерамика.

Автор 33 научных публикаций.

ALSP1952@mail.ru

**Larisa E. PUSTOVAYA**, Associate Professor of the Life and Environment Protection Sciences Department, Don State Technical University. Candidate of Science in Chemistry (1999), Associate Professor (2004). She graduated from Rostov State University (1993).

Research interests: technology of inorganic materials, environment protection.

Author of 56 publications.

**Aleksey A. NESTEROV** (1948), Professor of the Chemistry Department, South Federal University. PhD in Science (1998), Professor (2000). He graduated from Rostov State University (1971).

Research interests: chemistry of solids, mineral substances technology, chemistry and functional materials technology.

Author of 325 publications, 17 certificates of authorship and 4 patents.

**Vladimir V. KRIKOV** (1954), Senior Lecturer of the General and Inorganic Chemistry Department, South Federal University. He graduated from Rostov State University (1983).

Research interests: technology of inorganic materials, ferroelectric ceramics.

Author of 17 publications.

**Alexander S. PAKHOMOV** (1952), Senior Lecturer of the General and Inorganic Chemistry Department, South Federal University. He graduated from Saratov State University (1975).

Research interests: technology of inorganic materials, ferroelectric ceramics.

Author of 33 publications.