

УДК 537.226.33

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ФАЗ СИСТЕМЫ $PbTiO_3 - BiScO_3$

Нестеров А.А., Панич А.А., Мараховский М.А., Нагаенко А.В.

НКТБ «Пьезоприбор»,

Ростов-на-Дону, e-mail: lanesan@rambler.ru

Новые пьезоэлектрические фазы, принадлежащие системе  $PbTiO_3 - BiScO_3$ , были синтезированы методом объёмной химической сборки. Целевой продукт реакций формировался в процессе взаимодействия смешанной гелеобразной фазы, содержащей продукт взаимодействия  $TiO_2 \cdot xH_2O$  и  $Sc_2O_3 \cdot yH_2O$  с гидроксидами  $Pb(II)$  и  $Bi(III)$ . По данным РФА, формирующиеся в системе порошки представляют собой индивидуальные кубические или тетрагональные пьезофазы со структурой типа перовскита. Обсуждены вопросы изготовления нано- и ультрадисперсных порошков методом химической сборки, а также влияние параметров синтеза пьезофаз на строение их элементарных ячеек и некоторые свойства.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрические материалы, прекурсоры, структуры типа перовскита и пирохлора, метод твёрдофазных реакций, метод химической сборки

## LOWTEMPERATURE NANO-SCALE POWDERSYNTHESIS OF THE PHASES IN THE SYSTEM $PBTiO_3 - BISCO_3$

Nesterov A.A., Panich A.A., Marahovsky M.A., Nagaenko A.V.

SKTB «Piezopribor», Rostov of Don, e-mail: lanesan@rambler.ru

New piezoelectric phases  $PbTiO_3 - BiScO_3$  system were prepared by using chemical assembly method. Final products were formed in reaction between gel composition, including  $TiO_2 \cdot xH_2O$ ,  $Sc_2O_3 \cdot yH_2O$ , hydroxides  $Pb(II)$  and  $Bi(III)$ . The results of X-ray diffraction show that the powders have a single phase (cubic or tetragonal) perovskite structure. Technologies of manufacturing nano- and ultradisperse powders of the phases under consideration by the chemical assembly methods, influence of synthesis conditions upon crystal structure and some properties have been discussed.

**Keywords:** ferroelectric material, precursors, perovskite, pyrochlore, a solid-state method, chemical assembly method

Керамические материалы на основе фаз легированного  $PbTiO_3$  находят применение в качестве активных элементов объёмно-чувствительных пьезодатчиков, устройств измерения и контроля и т.д. [1]. Их синтез в большинстве случаев проводится методом твёрдофазных реакций (МТФР) при температурах от 850–900 °С (время обжига прессзаготовок, в зависимости от состава синтезируемого продукта, от 2–3 до 12–15 часов). Высокие температуры и длительность рассматриваемых процессов связана со значительной величиной их энергий активации, которые, в первую очередь, предопределяются диффузионным характером лимитирующих стадий. Указанные параметры обжига способствуют удалению из прессзаготовок оксида свинца (II), имеющего при этих условиях высокое значение парциального давления пара. В связи с этим в процессе синтеза формируются фазы со значительной и неконтролируемой концентрацией неравновесных дефектов, что не позволяет изготовить из такой шихты качественную (как по электрофизическим, так и по механическим параметрам) пьезокерамику. Введение в рассматриваемую систему  $BiScO_3$  многократно усложняет проблему синтеза однофазного продукта реакции в связи с высокой летучестью  $Bi_2O_3$  и термо-

динамической нестабильностью вводимой фазы. В связи с этим литературные данные по структуре фаз системы  $PbTiO_3 - BiScO_3$  противоречивы [2, 3], а электрофизические свойства материалов на их основе трудно воспроизводимы.

**Целью данной работы** явилась попытка получения фаз системы  $PbTiO_3 - BiScO_3$  ранее разработанным нами методом объёмной химической сборки [4, 5]. Этот метод основан на использовании в качестве прекурсоров активных матриц, строение которых сходно со строением подрешётки (B) целевой фазы. На втором этапе синтеза матрицы, получаемые при н.у., заполняются катионами, формирующими подрешётку (A) целевого продукта. Заполнение подрешётки (A) происходит за счёт самопроизвольно протекающих в системе реакций обмена или внедрения, а в качестве источников катионов типа (A) могут выступать соли, оксиды или гидроксиды s-, p- или d-элементов.

Синтез фаз системы  $PbTiO_3 - BiScO_3$  осуществлялся путем взаимодействия, предварительно синтезированных при н.у. двух типов смешанных гидроксидов:  $Ti_xSc_{1-x}O_{1,5+0,5x} \cdot yH_2O$ , осаждённых из смешанных нитратных скандо-титанатных многоядерных комплексов при pH = 8 и

$\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_{1,5-0,5x} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , осаждённых из растворов нитратов Pb(II) и Bi(III) методом послойного наплаивания [1]. Смеси двух типов гидроксидов подвергались механическому воздействию в течение 40 минут, что вызвано необходимостью постоянного обновления реакционной зоны, связанной с особенностями морфологии поверхности исходных гелеобразных фаз. По данным РФА (дифрактометр ARLX'TRA,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ ), образующиеся в результате указанного взаимодействия продукты реакций рентгеноаморфны.

Формирование первичных зародышей кубических фаз со структурой типа перовскита в исследованной системе наблюдается при 280–330 °С в процессе нагревания аморфной фазы со скоростью 10 °С/мин. Наряду с ними фиксируется образование фаз со структурой типа пирохлора. В связи с тем, что вплоть до 420 °С, согласно данным термогравиметрического анализа (дериватограф DiamondT6/DTA), происходит уменьшение массы исследованных образцов, можно предположить, что состав этих фаз:  $\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_{3-y}\text{Z}_y$  (где  $Z = \text{OH}^-$  или  $\text{NO}_2^-$ ). В порошках, обжиг которых проводился при  $t \geq 450^\circ\text{C}$ , фазы со структурой пирохлора не обнаружены.

По данным ДТА, можно сделать вывод, что при температурах от 40–50 °С до 200–250 °С в изученных системах протекает процесс постепенной дегидратации аморфных фаз с образованием промежуточных

продуктов реакции. Скорость термического разложения резко возрастает при 250–280 °С, чему способствует протекающий в этом интервале температур процесс разложения нитрата аммония, который является побочным продуктом синтеза целевых фаз. Это связано с тем, что экзотермическое разложение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  инициирует кристаллизацию первичных зародышей фаз кислородно-октаэдрического типа, которые, согласно РФА, могут расти (за счёт окружающей их аморфной фазы), как с ростом температуры, так и времени обжига образцов. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (РСА) области когерентного рассеивания (ОКР) первичных кубических фаз со структурой типа перовскита, получаемых в рамках данного метода размер частиц порошка составляет 25–40 нм. Максимальный же размер частиц порошка, по данным растровой туннельной и сканирующей силовой микроскопии (JSM-6390LA, SolverPro-M, NT-MDT), в зависимости от варианта метода синтеза первичной аморфной фазы и условий её термообработки, может варьироваться от 50–80 до 550–800 нм.

С ростом температуры обжига синтезированных нанопорошков (при температурах выше 350 °С) наблюдается их рекристаллизация, что вызывает постепенную трансформацию кубических фаз, образовавшихся при более низких температурах, в тетрагональные (таблица).

Структурные параметры фазы:  $\text{Pb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ti}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_3$  синтезированной при различных температурах (время обжига изотермического 3 часа)

$T$ , обжига °С	300	400	450	500	550	650	750	850
$a$ Å по 200	4,12	4,09	3,98	3,95	3,93	3,92	3,91	3,91
$c$ Å по 002	4,12	4,11	4,10	4,10	4,09	4,09	4,08	4,08
$c/a$	1	1,005	1,030	1,038	1,040	1,043	1,043	1,043

Как видно из данных таблицы, для фазы состава  $\text{Pb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ti}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_3$ , синтезированной выше 500 °С, величина ( $c/a$ ), характеризующая степень искажения элементарной ячейки и непосредственно связанная с температурой фазового перехода (точка Кюри –  $T_c$ ) пьезофазы в парафазу, изменяется (по сравнению с  $\text{PbTiO}_3$ ) относительно мало ( $c/a$  для  $\text{PbTiO}_3$  равно 1,063). Одновременно (с ростом содержания в системе  $\text{BiScO}_3$ ) происходит уменьшение объёма элементарной ячейки пьезофазы, что должно повышать значение  $T_c$ . Результатом противодействия указанных факторов является стабилизация  $T_c$  в широком концентрационном интервале данной системы. В частности значение  $T_c$  пьезофаз состава

$\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_3$  изменяется от 490 °С (при  $x = 1$ ), через пологий максимум (510–520 °С при  $x = 0,88$ –0,82) до 455 °С (при  $x = 0,66$ ), тогда как для сравнимых по электрофизическим параметрам пьезоматериалов на основе наиболее востребованных в настоящее время фаз системы  $\text{PbTiO}_3$  –  $\text{PbZrO}_3$  (ЦТС) значения  $T_c$  не превышают 360 °С. Это свидетельствует о том, что пьезоматериалы на основе фаз системы  $\text{PbTiO}_3$  –  $\text{BiScO}_3$  должны обладать большей временной и температурной стабильностью по сравнению с традиционными материалами типа ЦТС, а также сохранять свою пьезоактивность до температур порядка 450–500 °С, что значительно расширяет температурный диапазон использования пьезопреобразователей.

**Список литературы**

1. Нестеров А.А., Панич А.А. Современные проблемы материаловедения керамических пьезоэлектрических материалов. – Ростов-на-Дону: Изд. ЮФУ, 2010. – 226 с.

2. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  Ceramics / R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, S.E. Park // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 40, № 10. – P. 5999–6002.

3. Preparation and properties of fine-grain  $(1-x)$   $\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  ceramics by two-step sintering / T.T. Zou, X.H. Wang, W. Zhao, L.T. Li // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, № 1. – P. 121–126.

4. Влияние способа синтеза на электрофизические свойства керамики состава  $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{Ti}_{0,94}(\text{Cd}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3$  А.А. Нестеров, Т.Г. Лупейко, А.А. Нестеров, Е.Л. Пустовая // *Изв.АН РФ Неорганические материалы*. – 2004. – т. 40, №12. – С. 1530–1534.

5. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е.В. Низкотемпературный синтез фаз системы ЦТС и электрофизические свойства материалов на их основе // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – т. 82, №3. – С. 377–381.

**Рецензенты:**

Луков В.В., д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;

Коган В.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 20.08.2011.