

УДК 537.226.33

ОБЪЁМНАЯ «ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА» ФАЗ СЛОИСТЫХ ТИТАНАТОВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Панич А.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия (344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42), rcft@rcft.ru

Предложен метод низкотемпературного синтеза слоистых титанатов ряда s- и p-элементов (ВСПС) состава $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$, основанный на использовании в качестве прекурсоров многоядерных полимерных комплексов d- p-элементов), имеющих сходное строение с подрешёткой (В) целевого продукта. Показано, что химическая предыстория матрицы оказывает существенное влияние на условия кристаллизации, диаметр частиц порошков и на параметры элементарных ячеек. Использование метода «химической сборки» способствует снижению температуры синтеза и спекания пьезокерамики (при одновременном уменьшении времени процессов). Установлено, что при оптимальном подборе матриц рассматриваемым методом при значительном снижении температуры и времени процесса могут быть получены материалы, превосходящие по основным диэлектрическим и пьезоэлектрическим параметрам аналогичные по составу материалы, изготавливаемые в рамках традиционных технологий.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический материал, керамика, прекурсоры, слоистые пьезофазы, метод твердофазных реакций, метод «химической сборки».

VOLUMETRIC "CHEMICAL ASSEMBLY" LAYERED TITANATE PHASES AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF PIEZOCERAMIC MATERIALS BASED ON THEM

Panich A.A.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia 344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya st, 105/42. rcft@rcft.ru

A method of low-temperature synthesis of layered titanates number of s-and p-elements (BCPC) of $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$, based on the use as precursors formulti-polymer complexes d-p-elements), having a similar structure with a sublattice of (B) of the desired product. It is shown that the chemical background of the matrix has a significant influence on the crystallization conditions, the diameter of powder particles and the unit cell parameters. The use of "chemical assemblage" reduces the temperature of synthesis and sintering of the piezoceramic (while reducing time processes). It is established that the optimal choice of matrices under consideration by a significant reduction in temperature and process time can be obtained from the materials that go beyond the main dielectric and piezoelectric parameters similar to the composition of the materials produced in the traditional technology.

Key words: ferroelectric material, ceramics, precursors, a solid-state method, a method of «chemical assemblage».

Введение

Пьезокерамические материалы на основе фаз слоистых титанатов ряда s- и p-элементов (ВСПС) состава $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$, где A = Ca, Sr, Ba, Pb, K, Bi и другие катионы, а B = Ti, Nb или Ta, с n = 2, 3, 4, 5 являются основой пьезодатчиков, широко применяющихся в современной аэрокосмической промышленности [1]. Это объясняется тем, что они характеризуются рекордно высокой стабильностью пьезоэлектрических и диэлектрических параметров в широком интервале температур (70–900 °К) и давлений (0,001–300 МПа), благодаря тому, что точка Кюри (T_c) этих слоистых фаз (в частности, висмут и натрий-висмут титанатов) лежит выше 900 °К, что значительно превышает значения T_c фаз системы

ЦТС, на основе которых изготавливается подавляющее большинство современных пьезопреобразователей. Необходимо также отметить, что рассматриваемые фазы не содержат в своём составе катионов свинца, что делает разработку и внедрение материалов на их основе актуальными с экологической точки зрения. К недостаткам пьезокерамики данной группы необходимо отнести: относительно низкие значения её пьезоэлектрических и диэлектрических параметров (ЭФП), технологические проблемы, связанные с синтезом порошков исходных фаз и трудности формирования материала с заданной микроструктурой (размер и ориентация зёрен, размер, доля пор и их распределение в объёме образца и т.д.).

Большинство известных попыток решения перечисленных проблем сводилось к использованию методов, основанных на варьировании составов исходных фаз без глубокого анализа роли вводимых в систему добавок, которые могут оказывать влияние как на процесс синтеза пьезофаз, так и на этапы формирования керамических каркасов на их основе [2–4]. Условно можно выделить три вектора указанных исследований. Первый из них направлен на получение керамического пьезоматериала с высокой временной стабильностью значений тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и удельного объёмного сопротивления (ρ_v), а также высокой стабильностью значений пьезомодуля d_{33} преобразователей (изменения не более 10%) при одновременном воздействии на них высоких (до 500 °С) температур и одноосного механического сжатия (до 1500 кг/см²) [5]. Необходимые изменения в системе в этом случае достигаются за счёт повышения дефектности её частиц (например, эквивалентная по заряду, но неэквивалентная по числу частиц замена катионов Na⁺ на Ca²⁺). Этот приём позволяет увеличить скорости всех процессов спекания (первичная и вторичная рекристаллизация, рост зёрен), что способствует повышению плотности керамики и уменьшению её пористости. Это уменьшает зависимость пьезомодуля d_{33} от температуры и давления при воздействии одноосных механических нагрузок, а также снижает гигроскопичность материала, что в свою очередь приводит к стабилизации тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объёмного сопротивления во времени. Второй вектор исследований направлен на повышение механической прочности и плотности керамики за счёт введения в систему стеклофаз [3]. Третий – на увеличение пьезоактивности материалов путём образования твёрдых растворов с фазами системы ЦТС [4]. Каждое направление рассмотренных исследований решает только локальные задачи, в основном за счёт снижения других параметров материалов указанной группы. Так, например, увеличение пьезомодулей и диэлектрической проницаемости материалов за счёт их легирования фазами системы ЦТС сопровождается снижением их точек Кюри, а следовательно, уменьшением их температурной и механической стабильности [5].

Экспериментальная часть

Альтернативой рассмотренных способов решения проблем материалов типа ВСПС может быть технология, основанная на методе «химической сборки», который предусматривает снижение энергии активации процесса синтеза пьезофаз, а также получение их нано- и ультрамелких порошков с заданной полосой дисперсности. Метод основан на использовании в качестве прекурсоров многоядерных полимерных комплексов титана (IV), имеющих сходное строение с подрешёткой (B) целевого продукта (рис. 1).

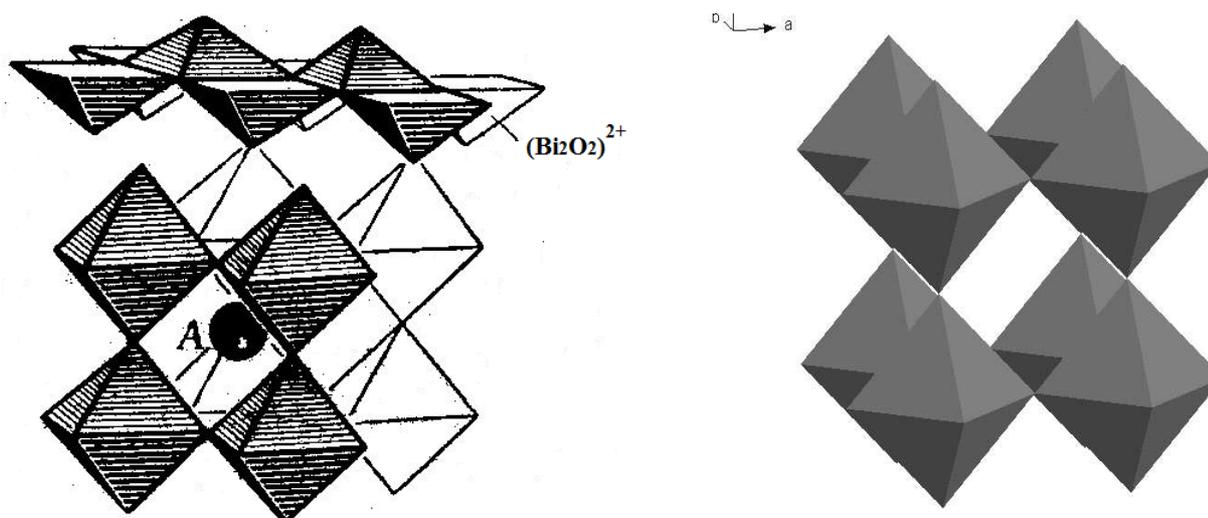


Рис. 1. Слева: фрагмент структуры $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$; справа: фрагмент строения полимерных комплексов титана (IV).

Указанные комплексы в процессе синтеза играют роль матриц, заполняемых катионами, формирующими подрешётку (A) слоистой фазы. В результате этого формируется многоядерный полимерный анион заданного состава $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, который совместно с катионом $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ формирует аморфный продукт реакции заданного состава и кристаллизацией которого (на втором этапе процесса) получают кристаллический порошок целевой фазы. Синтез прекурсоров и их заполнение, протекающее за счёт процессов обмена или внедрения, могут быть осуществлены при стандартных условиях (с.у.). Это позволяет понизить температуру формирования порошка целевой фазы в среднем на 450–500 °К (по сравнению с традиционной технологией, основанной на методе твёрдофазных реакций (МТФР)) и сократить время обжига шихты в 3–5 раз. Снижение энергии активации обсуждаемого процесса позволяет сохранять количественный состав целевых продуктов, что практически невозможно сделать в рамках МТФР.

Изменяя условия синтеза исходных матриц, природу и концентрацию взаимодействующих с ними прекурсоров, а также условия термообработки первичных и

промежуточных фаз, можно целенаправленно изменять средний размер частиц синтезируемых порошков от 30–65 до 1500 нм. Указанный метод также позволяет варьировать полосу дисперсности получаемых порошков от 50 до 600 нм. В свою очередь возможность изготовления шихты заданного гранулометрического состава и дефектности позволяет управлять процессами первичной и вторичной рекристаллизации и роста зёрен в процессе спекания прессзаготовок и, следовательно, целенаправленно формировать оптимальную (для определённого сочетания ЭФП) микроструктуру керамического каркаса.

Технология получения керамических пьезоматериалов рассматриваемого типа, основанная на методе «химической сборки», включала:

а) поиск и разработку метода синтеза полимерных матриц, способных играть роль прекурсора в рассматриваемом процессе;

б) подбор форм соединений элементов, формирующих подрешётку (А), способных взаимодействовать с выбранной матрицей при с.у. с образованием промежуточной фазы заданного состава;

в) исследование процесса превращения промежуточного продукта в порошок целевой фазы и выявление его параметров, влияющих на дисперсность данного порошка;

г) определение условий спекания прессзаготовок, изготовленных из порошков с различной полосой дисперсности.

В рамках данной работы в качестве прекурсоров синтеза фаз $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ были использованы три различные формы гидроксидов титана (IV), осаждённые из нитратных растворов соединений Ti(VI) при н.у. с помощью 5%-ного раствора NH_3 . Полученные матрицы вводились во взаимодействие с Bi_2O_3 (при синтезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) или с суспензией Bi_2O_3 в 30%-ном растворе NaOH (при синтезе $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$). С помощью методов ДТА, РСА и РФА установлено, что взаимодействия в системах протекают в интервале температур 280–600 °К и на первом этапе приводят к образованию аморфного продукта реакции, при нагревании которого происходит кристаллизация целевых фаз.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что химическая предыстория матрицы оказывает существенное влияние как на условия кристаллизации и диаметр частиц порошков целевых продуктов, так и на параметры элементарных ячеек, формирующихся в системе фаз. Так в случае $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ наноразмерные фазы, полученные способами 1 и 2 (табл. 1), имеют тетрагональную симметрию элементарных ячеек, а их превращение в ромбические гранецентрированные фазы протекает только в процессе спекания прессзаготовок. В этом случае в процессе формирования керамики одновременно протекает и первичная, и вторичная рекристаллизация прессзаготовок. Это приводит к тому, что относительное увеличение

линейных размеров частиц в этом случае очень велико (в 15–30 раз по сравнению с диаметром частиц исходной шихты). При этом фазы, формирующиеся при спекании керамики, имеют на 4–7% больший, по сравнению с литературными данными, объём элементарной ячейки, что может свидетельствовать об их высокой дефектности. Указанный вывод также подтверждается снижением T_c рассматриваемой пьезокерамики по сравнению с образцами, формирующимися в рамках традиционной технологии. По-видимому, это связано с тем, что строение прекурсора (рис. 1) только частично удовлетворяет сформулированным выше критериям, необходимым для успешного применения метода «химической сборки». В то же время строение титанатов натрия в большей степени соответствует строению целевой фазы, что, по-видимому, способствует формированию блочной слоистой микроструктуры геля $TiO_2 \cdot xH_2O$. При использовании этого прекурсора целевая фаза, формирующаяся при 800 °К в течение 3 часов, имеет ромбическую симметрию и параметры элементарной ячейки, совпадающие с данными PCPDFWIN – способ получения 3 (табл. 1). О низкой дефектности такой шихты свидетельствует минимальная, из всех рассмотренных способов, степень вторичной рекристаллизации (табл. 1).

Таблица 1 – ЭФП пьезокерамики, изготовленной из шихты, синтезированной с использованием различных прекурсоров

Способ	Фазовый состав	Д ср. частиц шихты (нм)	Д ср. зёрен керамики (нм)	$d_{33} \cdot 10^{12}$ (Кл/Н)	$\epsilon^T_{33}/\epsilon_0$
1	$Bi_4Ti_3O_{12}$	28	820	10–12	85–90
2	$Bi_4Ti_3O_{12}$	46	630	14–16	120–140
3	$Bi_4Ti_3O_{12}$	87	490	17–19	150–160
1	$Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$	22	980	22–24	110–130
2	$Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$	35	690	24–27	120–140
3	$Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$	79	510	30–35	160–190

Выводы

Таким образом, установлено, что способ получения исходных матриц оказывает влияние не только на механизм формирования керамического каркаса, но и на ЭФП пьезокерамики, изготавливаемой на основе наноразмерной шихты (табл. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (госконтракт № 16.552.11.7024).

Список литературы

1. Вусевкер Ю.А., Панич А.Е., Левицкий Ю.Е., Вусевкер В.Ю., Файнридер Д.Э., Дерезин В.Н. Пьезоэлектрический керамический материал : патент РФ № 2185351, 20.07.2002.
2. Вусевкер Ю.А., Файнридер Д.Э., Панич А.Е., Гориш А.В., Злотников В.А. Пьезоэлектрический керамический материал : патент РФ № 2139840, 20.10.1999.
3. Панич А.Е., Минчина М.Г., Смотряков В.Г., Файнридер Д.Э., Полонская А.М. Пьезоэлектрический керамический материал : патент РФ № 2081093, 10.06.1997.
4. Nesterov A.A., Panich A.E., Dolya V.K., Panich A.A., Karukov E.V. Method of ‘Chemical Assembly’ of Oxygen Octahedral Ferroelectric Phase Powders and Electrophysical Properties of Ceramics Processed on Their Base Piezoelectric Materials and Devices. – New York : Nova Science Publishers, 2011. – (P. II). – P. 145–183.
5. Panich A.A. Chapter 8. Modeling Features of Advanced Piezoelectric Engineering Devices for Various Applications. Piezoelectric Materials and Devices. – New York : Nova Science Publishers, 2011. – P. 301–313.

Рецензенты

Щербань И.В. д.т.н., профессор кафедры информационных и измерительных технологий Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Милешко Л.П. д.т.н., профессор кафедры химии и экологии Технологического института Южного федерального университета, г. Таганрог.