

На основе полученных результатов, осуществлен выбор стекла оптимального состава, которое характеризуется низким содержанием оксидов  $V_2O_5$  и  $Na_2O$ , вводимых дорогостоящими сырьевыми материалами – борной кислотой и содой кальцинированной, устойчивым глушением при выработке и обладает следующими свойствами: микротвердость – 6600 МПа; ТКЛР –  $52,0 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ; водостойкость – 2-й гидролитический класс, температура начала размягчения – 710 °С.

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $BaO-TiO_2-R_xO_y$

Хорт А.А. аспирант, Мокич А.А. студент 5 к. 9 гр.

научный руководитель Дятлова Е.М. к.т.н. доцент

*УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)*

Сегнетоэлектриками называется особая группа диэлектриков, которая в некотором интервале температур обладает нелинейной самопроизвольной поляризацией, ориентация которой может быть изменена внешним электрическим полем, принимая при этом два или более фиксированных кристаллографических направления. Благодаря своим исключительным электрофизическим свойствам сегнетоэлектрические материалы и изделия на их основе используются как высоковольтные диэлектрики, в качестве конденсаторных материалов, а также как материал для изготовления чувствительных элементов датчиков различного назначения, элементов памяти и т.д. Широкое применение в электронной промышленности сегнетоэлектрической керамики, как в чистом, так и в структурно и фазово модифицированном виде, делает актуальной проблему эффективного, быстрого и качественного синтеза такого типа материалов. При этом немаловажную роль играет возможность управления фазовым составом и полиморфизмом синтезируемых керамических материалов, так как различные типы кристаллических структур в материалах этого класса обладают кардинально отличающимися электрофизическими свойствами.

В данной работе проводился синтез и исследование свойств керамических сегнетоэлектрических материалов на основе титаната бария ( $BaTiO_3$ ) с введением в его структуру в качестве модифицирующих добавок ионов марганца, железа, кобальта, никеля и меди. Для синтеза использовались методы высокотемпературного спекания и экзотермического взаимодействия. В первом случае смесь исходных компонентов, состоящую из карбоната бария, оксида титана и модифицирующей добавки приготавливали путем совместного тонкого помола в микрошаровой мельнице. После этого смеси высушивали и обжигали в муфельной электрической печи при температурах 1200–1300 °С. Синтезированный материал подвергали повторному тонкому помолу.

Для получения сегнетоэлектрических керамических материалов методом экзотермического синтеза использовались водные растворы нитрата бария, нитрата титанила и нитратов модифицирующих ионов, в качестве восстановителя применялся глицин. Приготовленные растворы в термостойких тиглях помещались в предварительно разогретую до 500 °С муфельную печь. Под воздействием высокой температуры и благодаря интенсивному газовыделению в результате разложения и взаимодействия исходных компонентов раствора, активизировались процессы экзотермического горения. Длительность синтеза для материалов всех составов составляла от 5 до 10 минут.

Исследования электрофизических свойств синтезированных материалов проводилось на образцах в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой 3 мм. Образцы подвергались спеканию, после чего на них наносились серебряные электроды.

Для установления фазового состава и микроструктуры синтезированных материалов были проведены рентгенофазовый, ИК- спектроскопический и микроскопический анализы. Исследования показали, что основной кристаллической фазой всех синтезированных материалов является титанат бария с перовскитоподобной кристаллической решеткой. При введении добавок в количестве свыше 0,06 мольных долей в образцах керамических порошков, содержащих в качестве модификатора ионы марганца и ионы кобальта, отмечено появление дифракционных максимумов, принадлежащих побочной кристаллической фазе – манганиту бария ( $BaMnO_{3-x}$ ) и кобальтиту бария ( $BaCoO_{3-x}$ ) соответственно. Образование побочных кристаллических фаз в образцах, содержащих в качестве модификаторов ионы железа, никеля и меди наблюдается при концентрации добавок свыше 0,08 мол. долей. Введение ионов железа в качестве модификатора приводит к формированию фазы феррита бария  $BaFeO_{3-x}$ , а в случае ионов никеля и меди – соответствующих оксидов.

Было установлено, что для материалов, синтезированных методом высокотемпературного спекания, введение ионов железа, меди и никеля способствует повышению степени тетрагональности титаната бария, в то время как ионы кобальта и марганца приводят к образованию титаната бария в двух полиморфных модификациях: тетрагональной и ромбической. Все материалы, полученные при экзотермическом синтезе, характеризуются псевдокубической кристаллической решеткой титаната бария независимо от типа и количества водимого модификатора. Согласно данным микроскопического анализа размер зерен материалов при синтезе экзотермическим методом составляет от 50 до 200 нм, в то время как при высокотемпературном синтезе порошки имеют дисперсность в пределах от 1 до 2 мкм. Зерна с размером меньше 500 нм находятся в механически зажатом состоянии, что приводит к деформации их кристаллической структуры.

В работе были исследованы основные электрофизические свойства (относительная диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, удельное сопротивление) синтезированных материалов. Было установлено, что модифицирование структуры титаната бария ионами железа, никеля и меди способствует повышению относительной диэлектрической проницаемости синтезированных материалов. При этом происходит смещение температуры Кюри в более высокотемпературную область. Введение ионов марганца и кобальта способствуют снижению диэлектрических потерь сегнетоэлектрической керамики и повышению частотной стабильности электрофизических характеристик полученных материалов. При использовании модификаторов всех видов в небольших концентрациях удельное сопротивление материалов повышается, что объясняется формированием электронной структуры с запирающим слоем, который характеризуется наличием обедненных носителями зарядов слоев в объеме керамики и расширенной запрещенной зоной. Однако при повышении концентрации модификаторов удельное сопротивление снижается вследствие накопления в структуре материала квазисвободных электронов, образующихся в результате неизовалентного замещения ионами модификаторами регулярных ионов кристаллической решетки  $BaTiO_3$ .

Материалы, синтезированные методом экзотермического взаимодействия в растворах, характеризуются широким температурным диапазоном фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую полиморфную модификацию и более низкими пиковыми значениями диэлектрической проницаемости. При этом экзотермически синтезированные материалы отличаются высокой степенью температурной и частотной стабильности электрофизических свойств. Это

обусловлено взаимным влиянием фазового состава и микроструктуры керамики. Значения удельного сопротивления сегнетоэлектриков, синтезированных методами высокотемпературного спекания и экзотермического взаимодействия, для аналогичных составов практически не различаются. Это говорит о том, что определяющее влияние на значения удельного сопротивления оказывает фазовый состав, а также наличие запирающего слоя на поверхности зерен сегнетоэлектрического материала. В то же время дисперсность и полиморфизм титаната бария практически не оказывает влияния на удельное сопротивление.

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы сегнетоэлектрические керамические материалы в системе  $\text{BaO-TiO}_2\text{-R}_x\text{O}_y$  методами высокотемпературного спекания и экзотермического взаимодействия в растворах, изучены их фазовый состав, микроструктура и электрофизические свойства в зависимости от состава и параметров синтеза.

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА БЕЗВОДНЫХ ДИФОСФАТОВ $\text{Zn}$ и $\text{Co(II)}$

Солод Н.В., Леонова Б.И. ст.гр. ТПМ-1001, Рябоконь А.Г. ст.гр. СП-1201

*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины (г. Киев)*

Фосфатные материалы, полученные на основе безводных конденсированных солей, широко используют в качестве активных катализаторов, пигментов, стекла, эмалей, термочувствительных красок и др. Перспективными в этом плане являются безводные дифосфаты двухвалентных металлов, в том числе цинка-кобальта, состав которых возможно управляемо изменять, варьируя тем самым их физико-химические и эксплуатационные характеристики.

Цель данной работы – определить условия низкотемпературного синтеза твердого раствора безводных дифосфатов цинка и кобальта обезвоживанием соответствующих гидратированных солей.

В качестве основного объекта исследования использовали дифосфат состава  $\text{Zn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – один из представителей твердого раствора дифосфатов пентагидратов  $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 0,7$ ). Обезвоживание проводили в условиях термографирования (дериватограф Q-1500D), нагревая дифосфат на воздухе в керамических тиглях со скоростью 5 град/мин в интервале температур 298 – 1163 К. Продукты термообработки анализировали, используя химический, рентгенофазовый методы анализа, ИК-спектроскопию. Анионный состав продуктов частичного и полного обезвоживания устанавливали с помощью количественной хроматографии на бумаге.

Как показали результаты дифференциально-термического анализа, дифосфат  $\text{Zn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  устойчив при нагревании до 333 К. Дальнейшее повышение температуры до 725 К сопровождается потерей массы образца, которая происходит в две основные стадии, регистрируемые на термогравиметрической (ТГ) кривой двумя четкими ступенями, соответствующими удалению 4,0 и 1,0 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . На кривой ДТА первая стадия дегидратации (333 – 488 К) регистрируется двумя частично наложенными друг на друга широкими эндотермическими эффектами, соответствующими попарному удалению 4,0 моль  $\text{H}_2\text{O}$ : в интервале 333 – 408 К (максимум скорости процесса при 393К) и 408 – 488К (максимум процесса при 428К).

Вторая стадия дегидратации  $\text{Zn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  реализуется в широком температурном интервале (488 – 725 К). Вначале (488 – 603 К) без видимых тепловых эффектов на кривой ДТА происходит удаление около 0,6 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс на кривой потери массы фиксируется достаточно пологим участком, который при дальнейшем нагревании образца до 725 К переходит в четкую ступень потери массы.