

УДК 546.24'81'54-31

ISSN 1729-4428

П.М. Милян, Г.В. Кун, Ж.І. Милян, Л.В. Біланчук, В.О. Товт

Фізико-хімічне дослідження системи РЬ-ТЕ-О

ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна, pet-milyan@vandex.ru

В даній роботі проведений фізико-хімічний аналіз процесу взаємодії оксидів РЬО і ТЕО₂. Твердофазним синтезом одержано тернарну сполуку РЬТЕО₃. Методами РФА та ДТА проведена її ідентифікація. Вивчені деякі фізико-хімічні властивості сполуки РЬТЕО₃: кристалічна структура, пікнометрична густина, електрофізичні параметри.

Ключові слова: оксиди, тернарна сполука, структура.

Стаття поступила до редакції 13.02.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Для досягнення основної задачі сучасного матеріалознавства – створення матеріалів з технічно важливим комплексом властивостей та експлуатаційними характеристиками, необхідно встановлення функціональних зв'язків “структура-властивості”, які дозволяють вести цілеспрямований пошук і синтез необхідних матеріалів наперед заданими властивостями.

Дослідження фазових рівноваг служить науковим фундаментом для розробки фізико-хімічних основ одержання складних оксидних сполук.

В даній роботі проведено дослідження потрійної системи РЬ-ТЕ-О по розрізу РЬО-ТЕО₂, яка представляє значний науковий та практичний інтерес, оскільки в ній знаходяться сполуки, які володіють важливими фізико-хімічними властивостями. Тому розробка технологічних умов синтезу керамічних матеріалів у системі РЬ-ТЕ-О, дослідження їх кристалічної структури, фізико-хімічних та хімічних властивостей є актуальною.

Дослідження потрійної системи РЬ-ТЕ-О проводилося в роботах [1-8], які були направлені на вивчення фазових рівноваг, методів синтезу та властивостей сполук, що утворюються на різних розрізах даної системи.

Автори роботи [1] показали, що в результаті дослідження системи РЬО-ТЕО₂ в інтервалі концентрацій 0-50 мол. % РЬО методами рентгенографічного та термічного аналізів встановлено існування фаз РЬО·ТЕО₂, РЬО·3ТЕО₂, 3РЬО·ТЕО₂, 6РЬО·ТЕО₂ (рис. 1). Після проведення дослідження в усьому концентраційному інтервалі вони виявляють нові фази РЬО·4ТЕО₂ та 2РЬО·3ТЕО₂.

Разом з тим, автори [2] вважають, що в системі РЬО-ТЕО₂ не існує сполуки з молярним співвідношенням 1:1, а в [3] – отримані монокристали телуриту плумбуму тетрагональної модифікації β-РЬТЕО₃. В результаті діелектричних, рентгенографічних та нелінійних оптичних досліджень при 530 К в кристалах зафіксований зворотній фазовий перехід. Зроблено заключення про те, що нижче точки фазового переходу β-РЬТЕО₃ знаходиться в спонтанно-поляризованому стані.

В роботі [4] методом спонтанної кристалізації з розчину в розплаві отримані монокристали β-РЬТЕО₃, РЬ₃ТЕО₅ (розріз РЬО-ТЕО₂) та РЬ₃ТЕО₆ (розріз РЬТЕО₄-РЬО). Кристали α-РЬТЕО₃ та РЬ₂ТЕ₃О₈ (розріз РЬО-ТЕО₂) вирощені методом Чохральського. Встановлено, що сполуки β-РЬТЕО₃ і РЬ₃ТЕО₆ є сегнетоелектриками з T_c=530 К і 490 К відповідно.

Аналіз літературних даних [5-8] показує, що в системі РЬ-ТЕ-О існує цілий ряд проміжкових фаз, деякі з них є перспективними сегнето- та

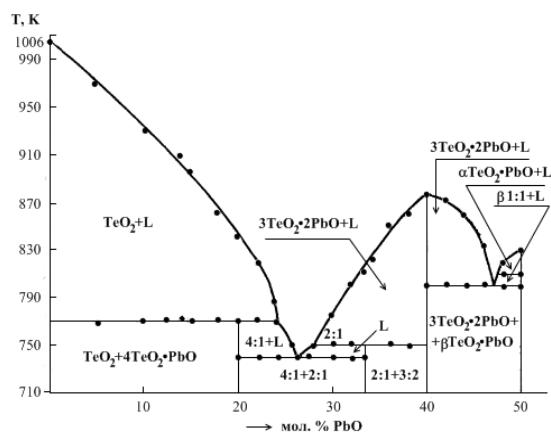


Рис. 1. Часткова діаграма стану системи РЬО-ТЕО₂.

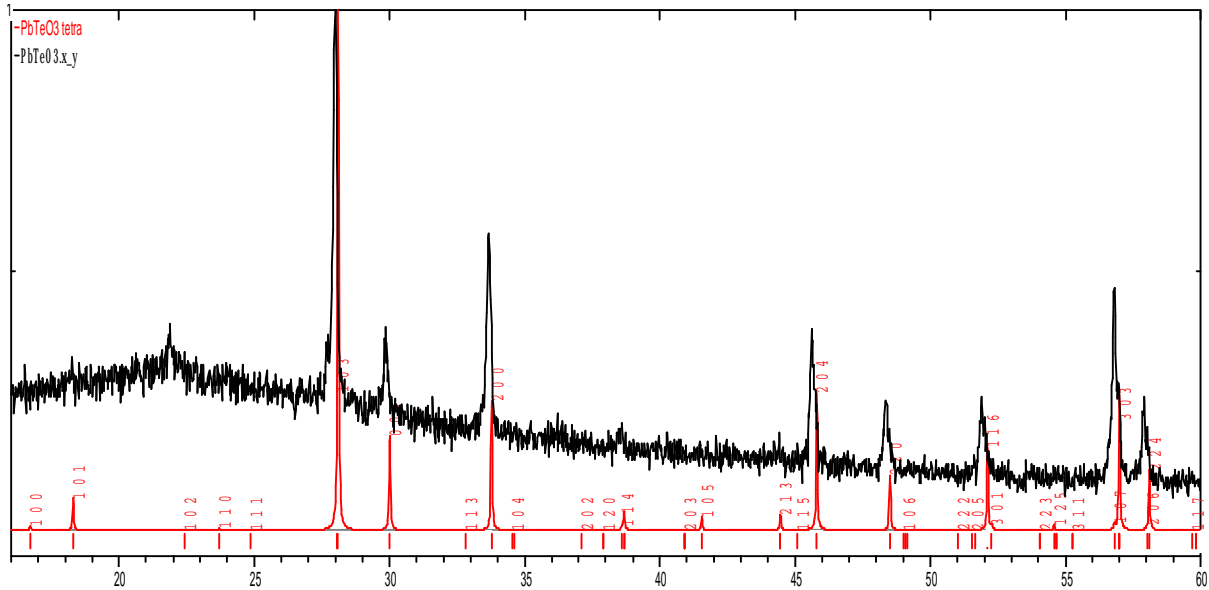


Рис. 2. Дифрактограма сплаву складу 50 мол. % PbO : 50 мол. % TeO₂.

п'єзоелектричними матеріалами.

В той же час, в літературі відсутні відомості про одержання керамічних тонких та товстих шарів телуриду і телурату свинцю та дослідження їх фізико-хімічних властивостей, а результати науковців досить суперечливі.

Разом з тим, керамічні оксидні матеріали на основі свинцю і телуру можуть володіти цікавими сегнетоелектричними властивостями.

I. Експериментальна частина

Вихідні бінарні оксиди PbO та TeO₂ (марка х.ч.) в необхідних стехіометричних співвідношеннях завантажували в алундовий тигель та нагрівали. Синтез проводили в атмосфері кисню повітря. Температура синтезу складала 773 К.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Си K_α-випроміненні з використанням нікелевого фільтру методом порошку [9, 10]. Реєструючим пристроєм був лічильник СРР-4. В якості вимірювально-реєструючої частини використовували напівпровідникові електронно-обчислювальні пристрої ПР-ММ та самописець КСП-4.

Для визначення фазового складу та ідентифікації бінарних і тернарних фаз, усі вихідні речовини та продукти реакції піддавали диференційно-термічному аналізу, який виконували за загальновідомими методиками [11-12].

Для визначення густини матеріалів у вигляді порошків використовували пікнометричний метод [13-15].

Величину діелектричної проникності ϵ вимірювали на частоті 1 МГц цифровим вимірювачем LCR E7-12, що дозволяє вимірювати ємність з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ пФ.

II. Результати та їх обговорення

Синтез сплавів системи Pb-Te-O по розрізу PbO-TeO₂ проводили методом твердофазної реакції через 10 мол. %. Продукти синтезу представляли собою порошки білого кольору з жовтуватим відтінком (по мірі збільшення мол. % PbO), стійкі на повітрі.

В результаті проведеного рентгенівського фазового аналізу було встановлено, що для сплаву складу 50 мол. % PbO – 50 мол. % TeO₂ характерні серії рефлексів, що відповідають проміжковій фазі PbTeO₃ (рис.2). Нами були розраховані параметри кристалічної ґратки для сполуки PbTeO₃. Ця тернарна сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, *пр. гр. P4₁*, з параметрами ґратки $a=5.325(6)$, $c=11.953(8)$ Å.

Результати диференційно-термічного аналізу показали, що складний оксид телуриду свинцю PbTeO₃ плавиться при температурі 838 К, що підтверджує результати роботи [1].

Дослідження густини сплавів пікнометричним методом показали, що із збільшенням вмісту PbO спостерігається поступове збільшення значення густини в усьому досліджуваному інтервалі. Для тернарної сполуки PbTeO₃ густина становить 7,49 г/см³.

В даній роботі була досліджена кристалічна структура тернарної сполуки PbTeO₃ та побудована її структурну модель (рис. 3).

Структура PbTeO₃ складається із тригональних пірамід TeO₃²⁻, які зв'язані між собою атомами свинцю. Атоми свинцю утворюють Т-подібне деформоване координаційне оточення з трьома атомами Оксигену. Таким чином, утворюється трьохмірний неперервний каркас. Структурна модель сполуки PbTeO₃ побудована за допомогою програми ORTEP-3 [16].

Окрім цього, проведено дослідження

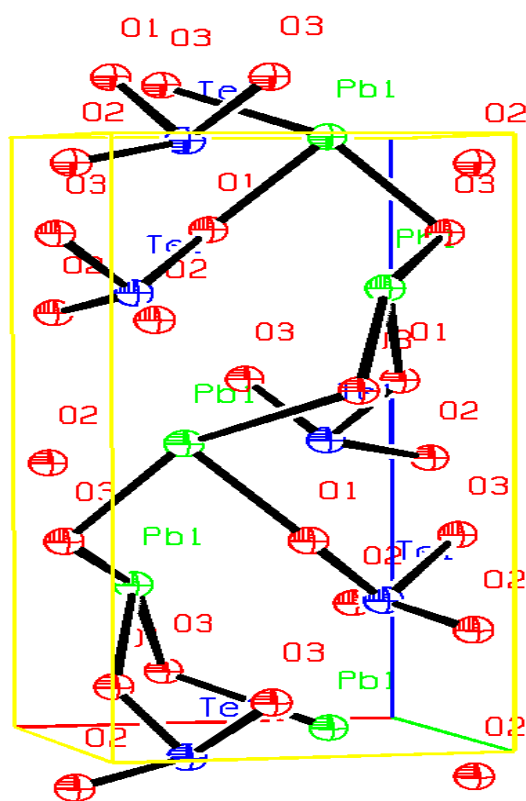


Рис. 3. Елементарна комірка сполуки PbTeO₃
 ● – атоми Оксигену, ● – атоми Телуру, ● – атоми Пльомбу).

температурної залежності діелектричної проникності ϵ (рис.4) керамічних зразків PbTeO₃, одержаних при T=773 К.

На кривій температурної залежності $\epsilon=f(T)$ в області температур 530-535 К спостерігається аномалія у вигляді розмитого максимуму. Значення діелектричної проникності в максимумі рівне 110.

Вивчена поведінка даної аномалії від режимів одержання, попередньої поляризації, термічної

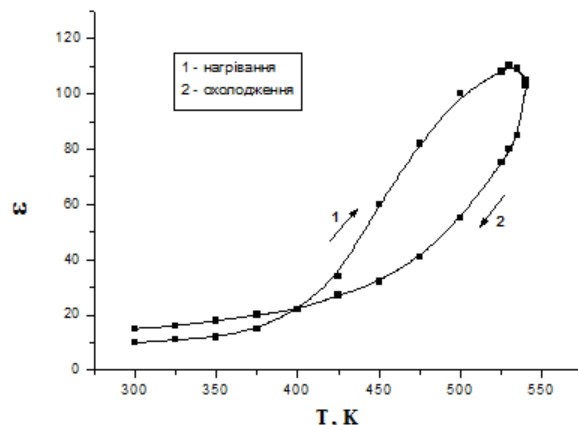


Рис. 4. Температурна залежність діелектричної проникності ϵ для PbTeO₃.

обробки. Одержані результати свідчать про наявність сегнетоелектричних властивостей у даному матеріалі.

Експериментальні результати нашого дослідження показали, що тернарну сполуку PbTeO₃ можна отримати синтезом PbO та TeO₂ в присутності кисню повітря, а не тільки в евакуйованих ампулах. Цей процес не призводить до великих енергозатрат та не потребує спеціальної апаратури.

Милян П.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач науково-дослідною лабораторією НДІ фізики і хімії твердого тіла;
Кун Г.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії хімічного факультету;
Милян Ж.І. – молодший науковий співробітник НДІ фізики і хімії твердого тіла;
Біланчук Л.В. – магістр 5-го курсу хімічного факультету;
Товт В.О. – студентка 4-го курсу хімічного факультету.

- [1] D. Stavrakieva, Y. Ivanova, J. Pyrov, Mater. Science. 23(5), 1871 (1988).
- [2] I.M. Young, Mater. Science. 14(7), 1579 (1979).
- [3] L.I. Kosse, E.D. Politova, A.A. Bush, A.V. Astaf'ev, S.Ju. Stefanovich, E.A. Myzgin, Ju.N. Venevcev, Kristallografija. 28(3), 510 (1983).
- [4] L.I. Kosse, E.D. Politova, A.V. Astaf'ev, A.V. Gur'ev, I.I. Turok, Ju.N. Venevcev, Fizika tverdogo tela. 25(7), 2029 (1983).
- [5] R.N. Knjazeva, T.A. Larionova, I.A. Shevchenko, ZhNH. 22(8), 2061 (1977).
- [6] O.I. Tananayeva, Z.K. Latypova, A.V. Novoselova, Inorganic materials. 13(2), 324 (1977).
- [7] L.I. Kosse, E.D. Politova, A.A. Bush, S.Ju. Stefanovich, Ju.N. Venevcev, Kristallo-grafija. 28(3), 514 (1983).
- [8] Ph. Sciau, J. Lapasset, J. Moret, Acta Cryst. C42, 1688 (1986).
- [9] Ja.S. Umanskij. Rentgenografija metallov i poluprovodnikov (Metallurgija, Moskva, 1969).
- [10] G. Lipson, G. Stipl. Interpretacija poroshkovyh rentgenogramm. Per. s angl. (Mir, Moskva, 1972).
- [11] .G. Berg. Vvedenie v termografiju (Nauka, Moskva, 1969).
- [12] L.G. Berg, N.P. Burmistrova, N.I. Ozerova, G.G. Curinov. Prakticheskoe rukovodstvo po termografii (Izd-vo Kazanskogo universiteta, Kazan', 1967).
- [13] S.S. Kivilis. Tehnika izmerenija plotnosti zhidkostej i tverdyh tel (Standartgiz, Moskva, 1959).
- [14] S.S. Kivilis. Plotnomery (Jenergija, Moskva, 1980).
- [15] P.M. Miljan, O.O. Semrad. Metodichni vказivki do laboratornih robot z kursu "Himija tverdogo tila" (Vid-vo Uzhgorod'skogo derzhuniversitetu, Uzhgorod, 1998).
- [16] L.J. Farrugia, Appl. Cryst. 30, 565 (1997).

П.М. Милян, Г.В. Кун, Ж.І. Милян, Л.В. Біланчук, В.О. Товт

P.M. Milyan, G.V. Kun, Zh.I. Milyan, L.V. Bilanchuk, V.O. Tovt

Physico-Chemical Investigation of the Pb-Te-O System

Uzhhorod National University, 46, Pidgirna Str, Uzhhorod, 88000, Ukraine

In present work, the physico-chemical analysis of the interaction process for PbO and TeO₂ has been carried out. The ternary compound PbTeO₃ was obtained by solid-phase reaction; this compound was identified by X-ray diffraction and differential thermal analysis. Some properties of the PbTeO₃ compound (crystal structure, picnometric density, electrophysical parameters) were studied.

Keywords: oxides, ternary compound, structure.