

PACS numbers: 77.84.Dy, 81.07.Bc, 81.20.Fw, 81.40.Rs

Золь–гель синтез та електрофізичні властивості твердих розчинів системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

С. О. Солопан, О. І. В'юнов, Л. Л. Коваленко

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
просп. Акад. Палладіна, 32/34,
03680, ГСП, Київ-142, Україна*

Показана можливість синтезу твердих розчинів системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ золь–гель методом при невисоких температурах з використанням в якості вихідних реагентів TiCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Досліджено умови синтезу та послідовність проходження хімічних реакцій, проведено мікроскопічні та електрофізичні дослідження отриманих твердих розчинів. Показано вплив методу синтезу на електрофізичні властивості отриманої кераміки.

It has been shown that solid solutions of the system $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ can be synthesized at low temperatures by sol-gel method using TiCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ as initial reagents. The synthesis conditions and the sequence of chemical reactions have been studied, microscopic and electrophysical investigations of solid solutions have been carried out. The effect of synthesis technique on the electrophysical properties of ceramics has been shown.

Показана возможность синтеза твердых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ золь–гель методом при невысоких температурах с использованием в качестве исходных реагентов TiCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Исследованы условия синтеза и последовательность прохождения химических реакций, проведено микроскопические и электрофизические исследования полученных твердых растворов. Показано влияние метода синтеза на электрофизические свойства полученной керамики.

Ключові слова: золь–гель синтез, системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, синтез твердих розчинів.

(Отримано 17 листопада 2006 р.)

1. ВСТУП

Тверді розчини на основі систем PbTiO_3 – PbZrO_3 (ЦТС) застосову-

ються при виготовленні керамічних матеріалів, що широко використовуються в різних галузях техніки для виготовлення сенсорів, пьезоматеріалів, а також при розробці пристроїв зв'язку [1, 2, 3]. На сьогоднішній день значний інтерес викликає виготовлення (ЦТС) матеріалів у вигляді тонких плівок. Згідно з літературними даними, основним недоліком при синтезі ЦТС матеріалів є висока температура термообробки (1000°C), яка приводить до випаровування свинцю у вигляді оксиду PbO і деградації пьезоелектричних властивостей цих матеріалів. Використання золь-гель методу при виготовленні керамічних матеріалів та плівок дає змогу знизити температуру синтезу. Проте при золь-гель методі синтезу зазвичай використовують алкоксиди титану та цирконію [1]. В цьому випадку синтез вихідних реагентів є досить складним, а синтезовані реагенти дуже чутливі до вологості [1] і потребують спеціальних умов (інертна атмосфера, невеликі об'єми синтезованих продуктів), що суттєво ускладнює отримання однофазного продукту. Тому на сьогоднішній день однією з важливих задач при дослідженні ЦТС матеріалів є розробка дешевого методу синтезу кераміки та плівок при низьких температурах.

Метою нашої роботи було вивчення особливостей синтезу, послідовності проходження реакцій і властивостей твердих розчинів цирконату — титанату свинцю, отриманого золь-гель методом з використанням більш доступних вихідних реагентів: TiCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Отримання твердих розчинів на основі $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ проводили золь-гель методом [1] за технологією, показаною на рис. 1. Для синтезу порошку золь-гель методом $0,1 \text{ M}$ хлориду титану (класифікації «осч») розчиняли в етиловому спирті ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ «чда» — EtOH), в отриманий розчин додавали 1 M безводної лимонної кислоти ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ «чда» — CA), розчин нагрівали при температурі $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ до повного розчинення кислоти та доливали до нього 4 M етиленгліколю ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ «чда» — EG). В отриманий розчин додавали необхідну мольну кількість розчину $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ («хч») в етиловому спирті. Отриманий розчин нагрівали при температурі 135°C з постійним перемішуванням до повного випаровування етилового спирту й утворення в'язкого полімерного гелю. Отриманий гель охолоджували та додавали необхідну мольну кількість розчину $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ («хч») в етиловому спирті. Гель перемішували і поступово нагрівали на пісчаній бані до $350 \pm 10^{\circ}\text{C}$; при цьому відбувалось випаровування розчинника та полімеризація гелю з утворенням резиноподібної маси. Піроліз отриманого гелю проводили при температурі $350 \pm 10^{\circ}\text{C}$ (5 год). Отриманий продукт перетирали і проводили його термообробку в тиглі з Al_2O_3 в атмосфері повітря при температурі 800°C .



Рис. 1. Схема золь-гель синтезу.

протягом 6 год. В отриманий однофазний продукт додавали водний розчин полівінілового спирту та пресували в таблетки. Спікання проводили в інтервалі температур 1150–1200°C (2 год) з використанням засипки (PbTiO_3 , ZrO_2) для створення необхідного тиску парів свинцю.

Термогравіметричні дослідження (DTA/TG) проводили на дериватографі Q-1000 ОД-102 зі швидкістю нагріву 10 град/хв. Визначення фазового складу отриманих продуктів проводили по дифрактограмам порошків на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання). Уточнення параметрів елементарної комірки та координат атомів од-

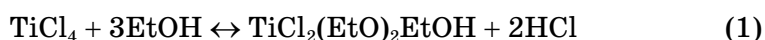
нофазного продукту проводили по методу Рітвельда. Інфрачервоні (ІЧ) спектри в області $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ отримували, використовуючи спектрометр SPECORD M30.

Визначення розмірів часток порошків проводили за допомогою електронного мікроскопа JSM-T20 (JEOL, Японія).

Електричні властивості отриманих керамічних зразків вимірювали в широкому частотному діапазоні методом імпедансної спектроскопії, використовуючи аналізатор імпедансу PGSTAT-30 (Solartron).

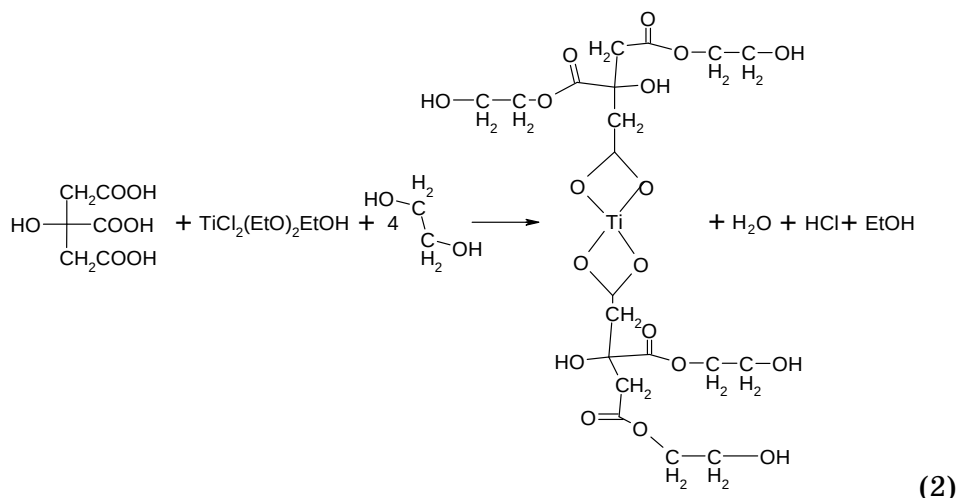
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно зі схемою синтезу зразків системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (рис. 1), при розчиненні хлориду титану в етиловому спирті відбувається утворення частково заміщеного алкоксиду титану [5] відповідно до реакції (1).



При цьому на ІЧ спектрах спостерігається зменшення інтенсивності піків в області $300\text{--}470\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, крива 4), які відповідають валентним коливанням TiCl_4 .

При додаванні цитратної кислоти та етиленгліколю відбувається утворення комплексу згідно реакції (2) [1], про що свідчить широка смуга поглинання в області $1650\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, крива 5), яка є характерною для рівноцінних груп $\text{C}=\text{O}$ [1]



При додаванні оксихлориду цирконію в отриманий розчин взаємодія солі цирконію відбувається аналогічно солі титану, що підтверджується як літературними даними [1], так і даними ІЧ спектроскопії (рис. 2). Як видно з ІЧ спектру (рис. 2, крива 6), при додаванні

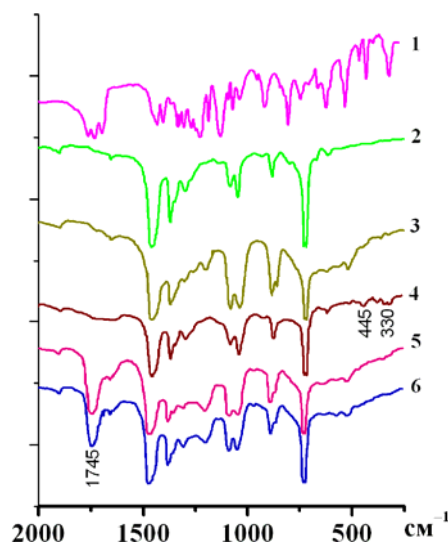


Рис. 2. ІЧ-спектри вбирання індивідуальних сполук та сумішей для отримання зразка $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$: 1 — цитратна кислота; 2 — етиловий спирт; 3 — етиленгліколь; 4 — розчин TiCl_4 в етиловому спирті; 5 — комплекс Ti з цитратною кислотою та етиленгліколем в етиловому спирті; 6 — суміш комплексів Ti та Zr з цитратною кислотою та етиленгліколем в етиловому спирті.

солі цирконію значної зміни в спектрах поглинання не відбувається, тобто механізми взаємодії солей цирконію та титану подібні.

При перемішуванні та нагріванні суміші до температури 135°C відбувається процес поліестерифікації цитратних комплексів цирконію та титану з етиленгліколем і утворення гелю світло-жовтого кольору [8]. Після закінчення поліестерифікації запах етиленгліколю зникає.

Ацетат свинцю додавали тільки після полімеризації комплексів титану та цирконію. Це обмеження пов'язано з чутливістю солей титану до кислотності середовища, зміна якої призводить до випадіння титану в осад.

При подальшому перемішуванні та нагріванні суміші відбувається випаровування розчинника та поліестерифікація комплексів металів з цитратною кислотою та етиленгліколем. Підвищення температури до 350°C призводить до утворення резинової маси світло-жовтого кольору. Піроліз гелю при температурі 350°C відбувається протягом 5 год.

Для дослідження процесів, що відбуваються при отриманні однофазного продукту, було проведено диференційно-термічні дослідження прекурсу (рис. 3). На кривій TG спостерігається декілька областей втрати маси: в інтервалі температур $20\text{--}300^\circ\text{C}$, $300\text{--}480^\circ\text{C}$,

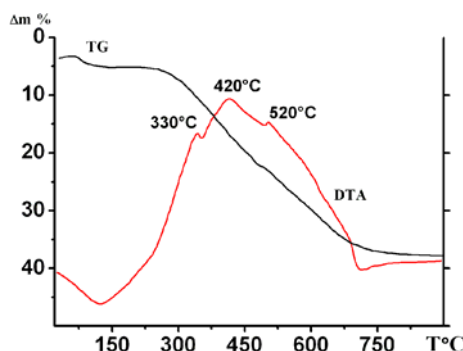


Рис. 3. Дериватограма прекурсору для одержання $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$.

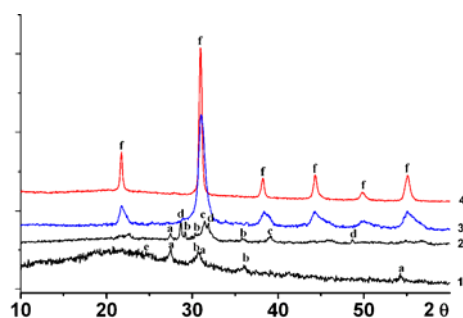


Рис. 4. Рентгенограми прекурсору для одержання ЦТС при різних температурах термообробки: 350°C (1), 400°C (2), 500°C (3), 800°C (4): *a* — TiO_2 ; *b* — ZrO_2 ; *c* — Pb_2OCO_3 ; *d* — PbO ; *e* — PbCO_3 ; *f* — $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$.

480–800°C. Незначна втрата маси, що спостерігається в діапазоні температур 20–300°C, свідчить про втрату сорбційної води та розчинників. Цей процес супроводжується ендотермічним ефектом на кривій DTA, максимум якого спостерігається при 130°C. Втрата маси в діапазоні 300–480°C супроводжується екзотермічними ефектами при 330°C та 420°C, що, за даними рентгенофазового аналізу, пов'язані з утворенням карбонату свинцю та оксидів титану та цирконію (330°C), а також оксокарбонату та оксиду свинцю (420°C).

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 4), отриманий продукт після піролізу гелю при 350°C містить декілька фаз, а саме карбонат свинцю та фази оксидів титану та цирконію, а також аморфну фазу, яка, за даними [8], належить рентгеноаморфному вуглецю. При подальшому нагріванні зразка до 400°C відбувається частковий розклад карбонату свинцю з утворення оксокарбонату та оксиду свинцю (крива 2).

Втрата маси в діапазоні температур 480–800°C, яка супроводжується екзотермічним ефектом при 520°C, вказує на початок утворен-

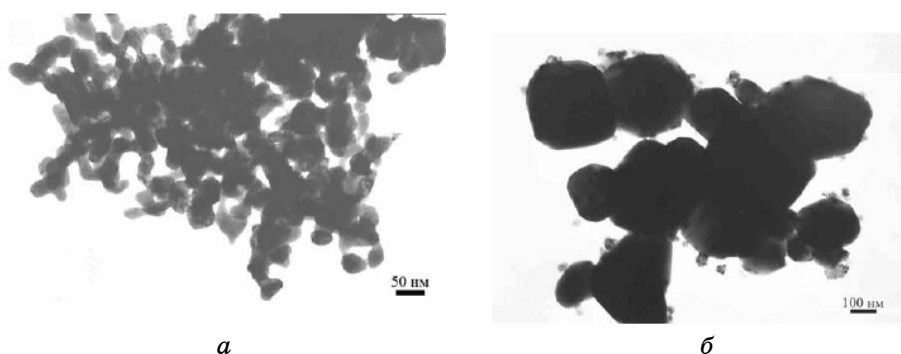


Рис. 5. Електронні мікрофотографії порошку $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ отриманого при 500°C (а) та 800°C (б).

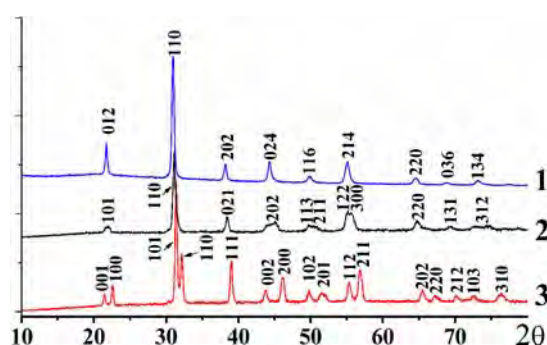


Рис. 6. Рентгенограми зразків системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, отриманих при температурі 800°C: $x = 0,4$ (1), $x = 0,47$ (2), $x = 0,8$ (3).

ня $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$. При цьому на рентгенограмах спостерігаються піки однофазного продукту. Значна ширина рентгенівських піків (рис. 4, крива 3) ймовірно свідчить про малі розміри часток. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що розмір часток порошку після синтезу при температурі 500°C складає ~ 40 нм (рис. 5, а).

За результатами диференційно-термічного аналізу втрата маси закінчується при температурі 800°C (рис. 4), що відповідає повному розкладу органічних компонентів системи. Як видно з рис. 4 (крива 4), в зразку, спеченому при температурі 800°C, фазові зміни не відбуваються, а лише спостерігається зменшення ширини піків, що свідчить про зменшення дефектності часток. Зокрема, за даними електронної мікроскопії (рис. 5, б) розмір часток порошку, спеченого при температурі 800°C, збільшується до ~ 200 нм. Оскільки поверхня часток містить значну кількість дефектів, то зменшення долі поверхні в загальному об'ємі порошку при збільшенні розмірів зерен приводить до зменшення кількості дефектів.

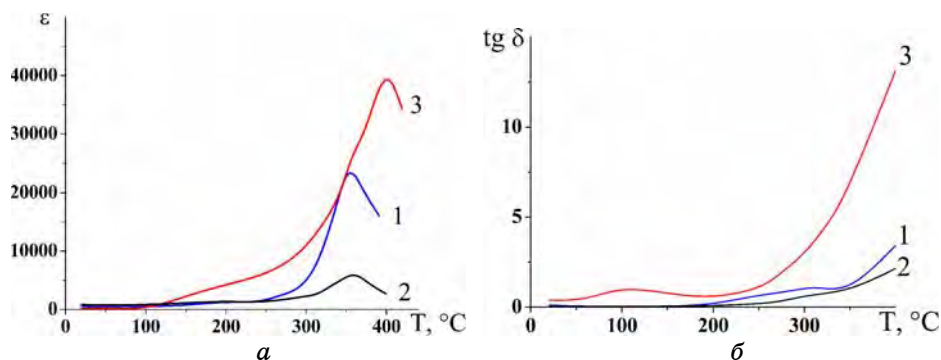


Рис. 7. Залежність діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) від температури на частоті 1 кГц: $x = 0,4$ (1); $x = 0,47$ (2); $x = 0,8$ (3).

Для розрахунку параметрів кристалічної ґратки отриманих однофазних сполук використовували рентгенограми, показані на рис. 6. Результати розрахунків показали, що при збільшенні вмісту титану відбувається перехід від ромбоєдричної симетрії елементарної комірки для сполуки $\text{PbZr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3$ з просторовою групою $R\bar{3}c$ та параметрами елементарної комірки $a = 5,764$ (1) Å та $c = 14,240$ (4) Å, до ромбоєдричної симетрії для сполуки $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ з просторовою групою $R3m$ ($a = 5,731$ (1) Å, $c = 7,090$ (2) Å) і тетрагональної для сполуки $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ з просторовою групою $P4mm$ ($a = 3,934$ (1) Å, $c = 4,134$ (1) Å) [1].

На рис. 7 показано температурні залежності діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат для твердих розчинів системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ при різних значеннях x . Як показали результати досліджень, при збільшенні x величина діелектричної проникності проходить через мінімум і відбувається зміщення точки фазового переходу (температури Кюрі T_c) в більш високотемпературну область. Зміщення величини діелектричної проникності в високотемпературну область пов'язано зі зміною симетрії елементарної комірки. Збільшення величини діелектричних втрат зі збільшенням температури, яке спостерігається для усіх синтезованих систем, вказує на збільшення механічних напруг в кристалічній структурі, пов'язане зі зміною симетрії елементарної комірки, а також з дефектами структури, обумовленими особливостями синтезу.

4. ВИСНОВКИ

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізу, ІЧ спектроскопії було вивчено особливості золь-гель синтезу нанорозмірних порошків твердих розчинів системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ з використан-

ням доступних вихідних реагентів: TiCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Показано, що утворення однофазного продукту відбувається при температурі 800°C хоча рентгенівськими методами другі фази (зокрема, органічні компоненти) не спостерігаються вже при температурі 500°C .

Вивчено електрофізичні властивості керамічних матеріалів системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, синтезованих з нанорозмірних порошків, отриманих золь-гель методом.

Показано, що використання обраних вихідних реагентів дозволяє синтезувати нанорозмірні порошки і плівки твердих розчинів системи $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ при низьких температурах.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (London: Kluwer Academic Publishers: 1997).
2. L. E. Cross, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**: 2525 (1995).
3. W. S. Kim, S. M. Ha, H. H. Park, and C. E. Kim, *Thin Solid Films*, **355–356**: 531 (1999).
4. K. D. Budd, S. K. Dev, and D. A. Payne, *Br. Ceram. Proc.*, **36**: 107 (1985).
5. D. C. Bradley, D. C. Hancock, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, No. 7: 2773 (1952).
6. M. P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor* (U.S. Patent, July, 1967 330697).
7. *Instability Constant of Metal-Ion Complex* (Eds. L. G. Sillen and A. E. Martell) Spec. Pbbl. Nos. 17 and 25. (London: Chemical Society: 1964 and 1972).
8. M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6**: 7 (1996).
9. A. M. El-Aggan By, D. C. Bradley, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 4643 (1958).
10. N. Cereceda, B. Noheda, J. A. Gonzalo, *Journal of the European Ceramic Society*, **19**: 1201 (1999).