

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ГОЛУБИЦЬКИЙ Віктор Михайлович

УДК 541.12: 546.831'821'815'654

НЕСТЕХІОМЕТРІЯ ТА ДЕФЕКТНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
ЦИРКОНАТУ-ТИТАНАТУ СВИНЦУ-ЛАНТАНУ

02.00.01 - Неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Донецьк - 1994

ДВ 57.470

Робота виконана в Державному науково-дослідному інституті реактивів та хімічно чистих матеріалів для електронної техніки (ДНЦРективелектрон), м. Донецьк.

Науковий керівник - доктор хімічних наук,
професор Присадецький В.В.

Офіційні опованти: доктор технічних наук
Пашенко В.П.
кандидат хімічних наук

Лобода С.М.

Провідна установа - Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України

Захист дисертації відбудеться "21" грудня 1994 року
о 15 годині на засіданні Спеціалізованої ради К 068.06.02
при Донецькому державному університеті
за адресою: 840055, м. Донецьк, вул. Щорса, 17а.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці
Донецького державного університету.

Автореферат розісланий "10 листопада
"___"_____ 1994 року.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00755901 (R)

Вчений секретар

Спеціалізованої ради

кандидат хімічних наук, доцент *Готманова Т.Т.*

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Перовскітові тверді розчини цирконію-титанату свинцю (ЦТС), свинцю-лантану (ЦТСЛ) та ЛЗЕ-РЗЕ складають основу великої групи п'єзоелектричних, конденсаторних, позисторних та інших промислових керамічних матеріалів. На основі твердих розчинів ЦТСЛ і ЛЗЕ-РЗЕ одержують оптично прозору кераміку, в якій спостерігаються електрооптичні ефекти: електрично керовані диспропорціонування та розсіювання світла, ефект електрооптичної "пам'яті" та ін. Кераміка ЦТСЛ відрізняється технологічністю, широким набором та високим рівнем електрооптичних властивостей.

Оксидні тверді розчини, що розглядаються, є кристалічні фази з широкою областю гомогенності, які містять різновардані катіони в еквівалентних кристалографічних позиціях. Природа дефектів нестехіометрії в цих кристалах здебільшого не в'язована.

Синтез та спікання оксидних матеріалів, що містять свинець, вимагають спеціальних заходів для регулювання втрат леткого компонента PbO. В цьому зв'язку особливого значення набуває дослідження нестехіометрії та дефектності твердих розчинів ЦТСЛ та їх впливу на властивості кераміки.

Метою роботи є дослідження нестехіометрії перовскітових твердих розчинів ЦТСЛ, умов її реалізації та зв'язаних з нею дефектів структури, а також вивчення впливу нестехіометрії на електрофізичні властивості кераміки. Поставлена мета визначила наступні завдання:

- знайти межі області гомогенності по PbO перовскітових твердих розчинів $Pb_{1-3x}Ca_x(Zr_{0.55}Ti_{0.35})O_{3+x}$ (ЦТСЛ К/65/35) при $O_{2-x}0.15$;

- дослідити можливість утворення упорядкованих фаз

(сполук) в системі $\text{PbO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$;

- дослідити природу дефектів нестехіометрії у перовскітових твердих розчинах системи $\text{PbO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$;

- дослідити високотемпературні напівпровідникові властивості твердих розчинів ЦТСЛ $x/65/35$ з різною нестехіометрією по PbO та проаналізувати результати методами хімії дефектів;

- дослідити вплив нестехіометрії на сегнето-пієзоелектричні властивості кераміки ЦТСЛ.

Наукова новизна роботи полягає у наступних головних результатах, які вносяться до захисту:

- визначено область гомогенності перовскітових твердих розчинів ЦТСЛ $x/65/35$ та залежність нестехіометрії по PbO від активності PbO ;

- в системі $\text{PbTiO}_3\text{-La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ знайдено нові сполуки складу $\text{Pb}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ при $n=4,5; 6$ та 6 ;

- виявлено, що при $\gamma > 0$ в перовскітових твердих розчинах $\text{Pb}_{1-3x/2+\gamma}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\gamma}$ утворюються плоскі дефекти нестехіометрії цього типу - структурні аналоги площин зрощування перовскітових шарів у шарових перовскітоподібних структурах типу $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$;

- знайдено експериментально залежності високотемпературної провідності ЦТСЛ $x/65/35$ при $x < 0,12$ від нестехіометрії по PbO та парціального тиску кисню P_{O_2} при різних температурах T ; методами хімії дефектів виявлено залежності параважливих точкових дефектів від x , T , та P_{O_2} ;

- виявлено вплив PbO -нестехіометрії на сегнето-пієзоелектричні властивості кераміки ЦТСЛ.

Практична цінність роботи. Одержані результати мають практичний інтерес для удосконалення технології сегнетоелек-

тричної кераміки на основі ЦТГЛ. Вони дозволяють знайти оптимальні умови одержання матеріалів, забезпечити необхідні та репродуктивні властивості. Результати роботи були використані в НДІ ФТТ (м. Рига) для оптимізації технології електрооптичної кераміки ЦТГЛ. Вони будуть корисні при реалізації цієї технології в Україні.

Апробація роботи. Результати роботи доповідались та обговорювались на I Всесоюзній конференції з фізико-хімічних основ технології сегнетоелектриків та споріднених матеріалів (Москва, 1980 р.); на I Міжвідомчому семінарі "Разработка, исследования и применение прозрачной сегнетокерамики" (Рига, 1982 р.); на IV Всесоюзній нараді з хімії твердого тіла (Свердловськ, 1985 р.); на Всесоюзній нараді "Новые возможности дифракционных, рентгеноспектральных и электронномикроскопических методов исследований в решении научно-технических проблем в области физико-химии твердого тела и поверхности" (Москва, 1987 р.); на XIII Всесоюзній конференції з електронної мікроскопії (Суми, 1987 р.); на III Міжвідомчому семінарі "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики" (Рига, 1988 р.); на міжнародній конференції "Transparent Ferroelectric Ceramics: Production, Properties & Applications" (Рига, 1991 р.).

Публікації. Матеріали дисертації викладено в 14 публікаціях, в тому числі в 7 статтях.

Декларація особистого внеску дисертанта. Основні експериментальні дані, що використані у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Обговорення результатів проведено автором спільно з науковим керівником.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, огляду літератури, експериментально-методичної час-

тини, викладення та обговорення результатів, висновків, переліку літератури (178 найменувань) і додатка. Робота викладена на 168 сторінках і вміщує 43 малюнки та 14 таблиць.

З М І С Т Р О Б О Т И

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

Об'єктами досліджень були полікристалічні зразки, одержані твердофазним синтезом з сумішей оксидів реактивної кваліфікації: PbO (ч.д.а.), La₂O₃ (марка LaO ССТ), TiO₂ (ос.ч. 5-2), ZrO₂ (ос.ч. 7-2).

Зразки синтезували триразовим випалом з проміжними подубненнями продукту. Перші два випали здійснювали при 800+1100°C, третій високотемпературний синтез-спікання - при 1250+1350°C. Синтез проводили або в закритих Pt тигелях, або в атмосферах з регульованим тиском пари PbO (див. нижче).

Для порівняння дослідження проводили і на гарячепресованій кераміці, одержаній в НДІ ФТТ (м. Рига).

Метод гетерофазних рівноваг використовували для досліджень нестехіометрії ЦТСМ по PbO, для одержання рівноважних зразків з різним вмістом PbO та під час вивчення їх високотемпературних властивостей. Для цього в газовій фазі, що оточує зразок (при T>700°C), підтримували необхідні парціальні тиски легких компонентів - кисню і оксиду свинцю.

Для регулювання P_{O₂} в середовищі використовували слабкі потоки газових сумішей інертних газів (Ar чи N₂) з киснем.

Для регулювання P_{PbO} в ячості джерел, здатних видавати або приєднати достатню кількість PbO при постійній α_{PbO}, використовували гетерофазні суміші складів Pb(Zr,Ti)O₃+PbO або Pb(Zr,Ti)O₃+(Zr,Ti)O₂. Суміші виготовляли у вигляді поруватих товстостінних тигелів, в порожнині яких підвішували зразок. Для зменшення темпу втрат PbO тигель приміщали в алу-

дові контейнери з засипкою із матеріалу того ж тигля.

Використовуючи гетерофазні суміші з різними відношеннями Zr/Ti, та суміші, в яких частина свинцю замінена на La або Sr, ми одержали рівноважні зразки ПТСЛ на межах області гомогенності по PbO і визначили ці межі. Також були одержані рівноважні зразки з різними вмістами PbO у межах області гомогенності і визначена залежність $\alpha_{\text{PbO}}(\gamma)$. Значення α_{PbO} для гетерофазних сумішей ми брали із літературних даних та власних експериментів. Змінення вмісту PbO в зразках контролювали гравіметрично у процесі врівноваження (терези ВЛА-200), похибка виміру не перебільшувала 0,05% від вмісту PbO.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3,0, випромінювання K_{α} міді з Ni-фільтром. Параметри решітки твердих розчинів знаходили з похибкою $(0,3+1) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

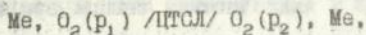
Просвічуючий електронний мікроскоп EM-200 використовували в режимах мікродифракції та амплітудного контрасту при прискорюючій напрузі 150 и 175 кВ. Зразки - монокристалічні фрагменти, одержані подрібненням кераміки, приміщували на предметну сітку з колодієвою плівкою.

Пікнометричну густину визначали в пікнометрах об'ємом 2 мл у середовищі CCl_4 . Експериментальний розкид $\leq 0,15\%$.

Дослідження високотемпературної електропровідності та термо-е.р.с. здійснювали при $T=350+1100^{\circ}\text{C}$ та $I \leq P_0 \leq 10^5$ Па. Для визначення співвідношення іонної та електронно-діркової провідностей і впливу можливих контактних явищ та неоднорідностей в кераміці:

- вимірювали імпеданс на різних частотах від 0 до 10 МГц на зразках з різними відношеннями довжини до площини поперечного перерізу (пластини $10 \times 3 \times 1$ мм і диски $\varnothing 3 \times 1$ мм) при цьому використовували впечені Pt- і Ag-електроди;

- знаходили іонні числа переносу за величиною в.р.с. електрохімічного кола з розділеними газовими просторами:



де $Me=Ag$ або Pt , $p_1=0,21 \cdot 10^5$ Па, $I < (p_1/p_2) < 100$.

Значення R_{O_2} у газових сумішах винаходили за опором дроту із закису міді (при $1020+1060^\circ C$) або вимірювали газоаналізатором типу "Флюорит", похибка вимірювання $\leq 5\%$.

Похибки вимірювання електропровідності та в.р.с. звичайно не перебільшували 1% ; в окремих випадках досягали 10% .

Хімічний аналіз на вміст основних компонентів. Для визначення вмісту PbO : наважку розчиняли кип'ятінням у концентрованої сірчаній кислоті з сульфатом амонію. Свинець осаджували у вигляді сульфату. Осад, що випав, відділяли, розчиняли в буферному розчині ($pH=5$, суміш оцтової кислоти та ацетату амонію) і титрували комплексоном III в присутності індикатора ксиленолового оранжевого. ZrO_2 : Після відділення сульфату свинцю розчин нагрівали до кипіння і титрували комплексоном III в присутності ксиленолового оранжевого. TiO_2 : Після винаходження вмісту ZrO_2 у розчин додавали надлишок комплексона III і відтитровували розчином цинку сірчанокислового в присутності ксиленолового оранжевого. Відносна похибка визначення складала $0,5+1\%$.

Визначення вмісту "вільного" PbO здійснювали трилонометричним титруванням розчину незв'язаного PbO в 5% оцтовій кислоті. Відносна похибка визначення складала $\sim 10\%$.

Для визначення домішкового складу використовували атомний емісійний спектрографічний аналіз. Спектри реєстрували спектрографом ДФС-8.

Вимірювання сегнето-п'єзоелектричних властивостей кераміки здійснювали за методиками, що описані в ГСТ П104444-87.

Статистичну обробку результатів здійснювали за методом довіркових інтервалів при рівні значущості 0,05. Нормальність розподілу елементів вибірки перевіряли за критерієм Фішера. Параметри регресійних кривих визначали методом найменших квадратів.

ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження області гомогенності. Ми досліджували протяжність області гомогенності по PbO перовскітових твердих розчинів $Pb_{1-3x/2}La_x(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_{3+x-6}$, які привертють найбільшу увагу в науковому та прикладному аспектах. Всі дослідження здійснювали в окислювальних умовах ($I \leq P_{O_2} \leq 10^5$ Па), при яких значення параметра кисневої нестехіометрії $\delta \approx 0$.

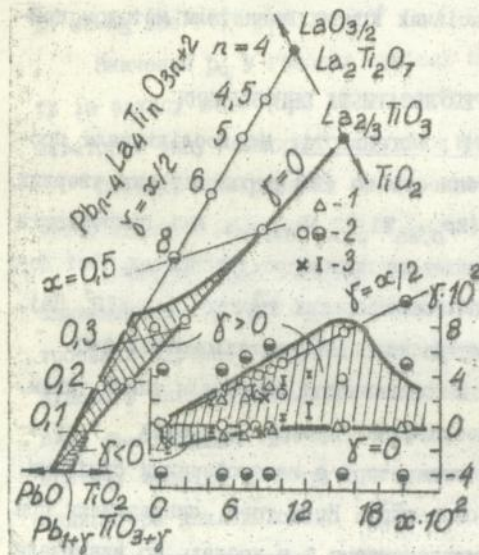
Протяжність області гомогенності визначали таким чином. Синтезовані при $1100^\circ C$ однофазні зразки ($\gamma_{min} \leq \gamma \leq \gamma_{max}$) урівноважували при тій же температурі з гетерофазними сумішами, які забезпечували α_{PbO}^{max} або α_{PbO}^{min} . Крім того, синтезували при $1300^\circ C$ зразки з різними значеннями γ в умовах, що виключали втрати PbO (в закритих Pt тигелях), і здійснювали РФА.

На мал.1 видно, що межа $\gamma_{min}(x)$ при $x \geq 0,1$ практично співпадає з лінією $\gamma=0$. При $x < 0,1$ ця межа відхиляється від від'ємних значень γ , досягаючи при $x=0$ значень $\gamma_{min} = -(0,015+0,020)$. Межа $\gamma_{max}(x)$ проходить поблизу лінії $\gamma=x/2$.

Положення області гомогенності ЦТСЛ $x/65/35$ на фазовій діаграмі однотипне з титанатами $La-Pb$, $La-Ca$ або $La-Sr$: більша частина області гомогенності обмежена розрізами типу $ABO_3-La_{2/3}BO_3$ ($\gamma=0$) і $ABO_3-La_2B_2O_7$ ($\gamma=x/2$), але для ЦТСЛ розчинність на відповідних розрізах менша (мал.1).

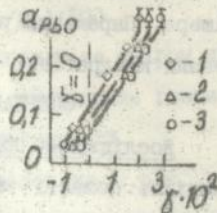
Активність PbO практично лінійно збільшується з ростом γ в межах відповідної області гомогенності ЦТСЛ (мал.2). Також збільшується з ростом γ параметр решітки перовскітової

фази $Pb_{1-3x/2+y}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_{3+y}$ при постійних x та y (мал. 3), підтверджуючи тим самим існування нестехіометрії по PbO .

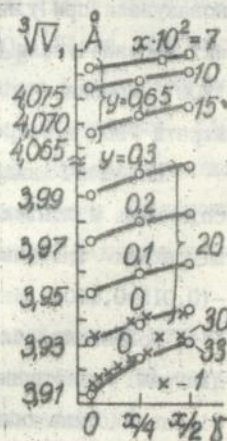


Мал.1 Области гомогенності ЦТСЛ $x/65/35$ (справа) і $Pb_{1-3x/2+y}La_xTiO_{3+y}$ (зліва, при $1330^\circ C$, [11]); I - метод гетерофазних рівноваг, 2 - дані РФА, 3 - [2-4].

Мал.3 Залежності параметра решітки $Pb_{1-3x/2+y}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_{3+y}$ від γ при різних x і y ; I - [1,5].



Мал.2 Залежність a_{PbO} від γ при $1100^\circ C$ для ЦТСЛ 7- (1), 8- (2) та 9/65/35 (3).



Дослідження дефектів нестехіометрії. На початок наших досліджень був відомим структурний механізм реалізації нестехіометрії в твердих розчинах при $\gamma=0$: $A_{1-3x/2}^{(A)}x/2La_xTiO_3$, де (A) - схильні до упорядкування, компенсуючі ва-

кансії в перовскітових позиціях А. В перовскітах ЦТС ($x=0$) дефіцит PbO , що досягає $2+10$ мол.%, зв'язаний з неупорядкованими площинами кристалографічного зсуву (ПКЗ) як у структурі ReO_3 . Таким чином, в частині області гомогенності, де $\gamma < 0$ (мал.І), дефектність у принципі визначена: суперпозиція недосконалостей на обмежувчих розрізах типу ABO_3-BO_2 і $ABO_3-La_{2/3}BO_3$. На мал.5 видно відповідність густини, розрахованої за моделлю накопичення ПКЗ в ЦТСЛ при $\gamma < 0$, з пікнометричною густиною.

Відомі вакансійні моделі, що поясняли нестехіометрію при $0 < \gamma < x/2$ (частина області гомогенності, яка обмежена розрізами типу $ABO_3-La_{2/3}BO_3$ і $ABO_3-La_2B_2O_7$, мал.І), суперечили даним про властивості та не відповідали уявам, що склалися про реалізацію нестехіометрії в оксидах. Відомості про властивості розчинів титанатів $Pb-La$ побічно вказували на можливість утворення протяжних дефектів нестехіометрії при $\gamma > 0$.

Орієнтуючись на ті обставини, що структурна реалізація нестехіометрії часто буває взаємозв'язаною з будовою найближчих упорядкованих фаз, дослідження можливих дефектів нестехіометрії ми здійснювали в двох аспектах.

По-перше, ми перевірили можливість утворення на розрізі $PbTiO_3-La_2Ti_2O_7$ ($\gamma=x/2$) шарових перовскітоподібних структур (ШПС) складу $Pb_{n-4}La_4Ti_nO_{3n+2}$ ($4 < n < 6$, мал.І).

По-друге, методом просвічуваної електронної мікроскопії випробували можливість утворення протяжних дефектів нестехіометрії при $\gamma > 0$.

Дослідження утворення упорядкованих фаз показали, що на розрізі $PbTiO_3-La_2Ti_2O_7$ утворюються ШПС складу $Pb_{n-4}La_4Ti_nO_{3n+2}$ при $4 < n < 6$ - гомологічний ряд за основою $La_2Ti_2O_7$ ($n=4$, структурний тип $Ca_2Nb_2O_7$). Практично однофазні зразки

при $n=4,5$ та 5 були одержані при 1350°C після 7 і 4 годин витримки відповідно, для зразка $n=6$ було досить 4 годин при 1300°C . При всіх умовах синтезу зразок $n=8$ уявляв собою суміш насиченого твердого розчину ($x_{\text{max}} \approx 0,4$) та гомолога $n=6$.

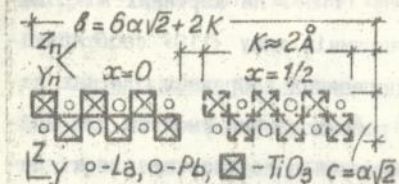
Експериментальні і теоретичні рентгенівські порошкіограми (зразків $n=4,5$; 5 і 6) відповідали одна одній при значеннях фактора розбіжності $\leq 15\%$. Відмінності рентгенограм пояснено неврахованими викривленнями структури та схильністю порошоків до утворення текстури.

Відносні рентгенівські інтенсивності розраховували для моделей ідеальних структур гомологів $\text{A}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$, які були укладені за відомими принципами їх формування в системах, де $\text{A}=\text{Ca}$ чи Sr . Ідеальні структури (мал.4) мають ромбічні решітки, параметри яких зв'язані співвідношеннями: $a=a_n$, $2b/Z=na\sqrt{2}+2K$, $c=a\sqrt{2}$, де a_n - параметр решітки "перовскітової матриці", Z - число формульних одиниць. Значення a , b та c ми брали з рентгенівських дифрактограм. Параметр K , необхідний для розрахунку координат атомів в структурних моделях, ми знаходили по взаємному розміщенню на електронограмах від монокристалічних фрагментів відомків решітки гомолога та перовскітової матриці.

В таблиці наведено експериментальні параметри (λ) решіток ідеалізованих структур гомологів $\text{Pb}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$.

n	a	b	c	Z	K	$d_{\text{ЕКС}}$	$d_{\text{ТЕОР}}$
4,5	3,910(3)	57,06(8)	5,548(4)	4	1,848	6,01	6,024
5	3,913(3)	31,31(5)	5,547(4)	2	1,840	6,22	6,227
6	3,917(3)	36,89(5)	5,550(4)	2	1,827	6,62	6,532

На електронограмах спостерігались ознаки різних викривлень структури, наприклад, - що надають подвоєння параметру a .

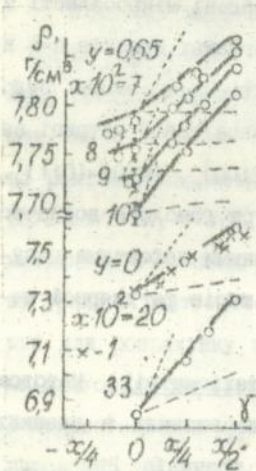


Мал.4 Елементарна комірка ідеальної структури гомолога $n=6$.

В цілому електронно-мікроскопічні дослідження підтвердили факт утворення гомологів $\text{Pb}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ при $n=6, 5$ та $4,5$; а також показали можливість утворення ШПС при різних дробових n . Так, в зразку $n=4,5$ були знайдені мікрообласті з структурою гомолога $n=4,67$. На електроннограмах зразків $n=5$ і 6 , крім рядків рефлексів від решітки гомолога, можна було побачити слабкі та розмиті відбитки перовскітової матриці за орієнтаційними співвідношеннями: $[100] = [100]_n$, $[010] = [011]_n$. Це підтверджує ту обставину, що структура гомолога водночас є перовскітовою структурою з упорядкованими дефектами пакування. Значення $n=4/x$ визначає товщину шарів регулярної перовскітової матриці.

Дослідження протяжних дефектів нестехіометрії. Методом просвітливої електронної мікроскопії ми виявили в зразках (монокристалічних фрагментах) твердих розчинів $\text{Pb}_{1-3x/2+y}\text{La}_x\text{TiO}_{3+y}$ ($x=0,2$ та $0,33$) при $\gamma=x/4$ і $x/2$ багато наупорядкованих плоских дефектів і не виявили таких в зразках при $\gamma=0$. Плоскі дефекти не були результатом подрібнення коваміки. На підтвердження їх взаємозв'язку з PbO -нестехіометрією ми спостерігали безпосередньо в колоні мікроскопу дифракційні ознаки процесу змінення γ -нестехіометрії: $\gamma=0$ (за рахунок випаровування PbO під впливом потужного електронного пучку за десятки хвилин) з одночасним "розбиранням" плоских дефектів. Плоскі дефекти мали характер трансляційних меж та залья-

гали переважно в площинах типу (110). На картинах мікродифракції вздовж відповідних напрямків типу $\langle 110 \rangle$ спостерігалися тяжі. Зіставлення умов погасання зображень плоских дефектів, що спостерігались, з розрахованими умовами для найбільш ймовірних структурних моделей показало, що плоскі дефекти нестехіометрії є структурні аналоги площин зрощування перовскітових шарів в ШПС типу $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (мал.4). Густина, що розрахована за моделлю ШПС, добре відповідає пікнометричній (мал.5).



Мал.5 Залежності пікнометричної (крапки) і теоретичних (ліній) густин $\text{Pb}_{1-3x/2+\gamma}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_{3+\gamma}$ від γ ; суцільні лінії: при $\gamma > 0$ - модель ШПС, при $\gamma < 0$ - модель ПКЗ; пунктирні лінії: при $\gamma > 0$ - міжвузловий кисень, при $\gamma < 0$ - вакансії Pb та кисню; штрихові лінії: шари PbO зі структурою галіту; I - дані [1].

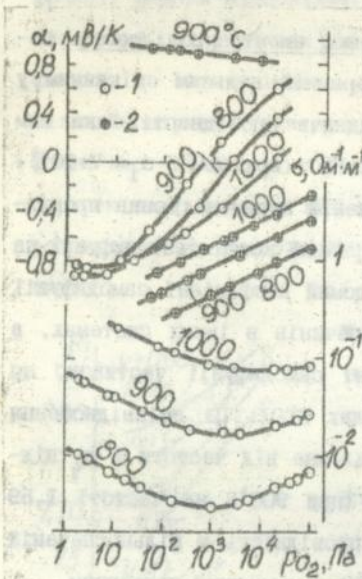
Що стосується твердих розчинів ЦТСЛ, в яких більша частина титану замінена цирконієм, то ми не виявили плоских дефектів як в кристалах з низьким, так і високим вмістом PbO. Проте, на можливість утворення протяжних дефектів нестехіометрії при $\gamma = x/2$ вказує виявлене нами збільшення розмивання сегнето-параелектричного фазового переходу в ЦТСЛ при $\gamma = x/2$ та співвідношення пікнометричної і теоретичних густин (мал.5). В роботі [6] спостерігали в кристалах ЦТСЛ, збагачених оксидом свинцю, розупорядковані мікробласті діаметром 100-200 Å. Можливо, що ці мікробласті уявляють собою дефекти нестехіо-

метрії - фрагменти мотиву пірохлорної структури на основі $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Дослідження високотемпературної електропровідності показали, що в кераміці ЦТСЛ, одержаній вільним спіканням у повітрі, виявляється іонна складова провідності, яка тим більша, чим вище вміст в зразках PbO (при 900°C $\sigma_1 = 7 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). В гарячепресованій кераміці іонна провідність не виявлялась. Кондуктометричний коефіцієнт дифузії на порядки величини перебільшує відомий коефіцієнт самодифузії кисню в кристалах аналогічних розчинів в інших системах, а також визначений нами коефіцієнт самодифузії частинок, що лімітують перенос PbO в кристалах ЦТСЛ. Ці співвідношення коефіцієнтів дифузії, висока, залежна від частоти і ρ_2 відносна діелектрична проникність (при 900°C на частоті 1,59 кГц $\epsilon > 10^6$) свідчать, що іонна провідність у вільноспеченій кераміці ЦТСЛ здійснюється по міжкристалітним прошаркам.

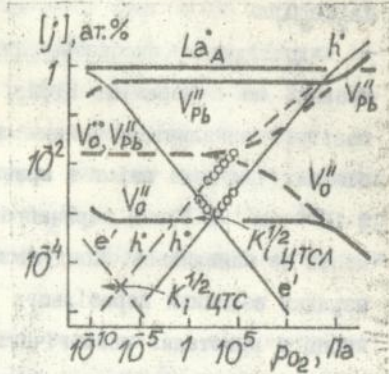
Величина і характер електронно-діркової провідності σ ЦТСЛ практично не залежать від нестехіометрії по PbO . Аналіз залежностей σ та коефіцієнта термо-е.р.с. α від ρ_2 при різних температурах (мал.6) дозволив скласти квазіхімічну модель точкового розупорядкування перовскітової фази ЦТСЛ і збудувати броуєровські діаграми рівноважних концентрацій переважних дефектів (мал.7). При переході від нелегованої ($x=0$) до високолегованої перовскітової фази ($x=0,1$ ат.%) концентрація дірок $[h]$ зменшується на ~ 1 порядок величини (при 900°C), концентрація електронів $[e']$ збільшується на ~ 4 порядки, при цьому приблизно на 1 порядок величини зменшуються рухливості електронних дефектів. В широкому інтервалі ρ_2 переважає точкове атомне розупорядкування: $2[V_A^{''}] = [La_A^{'}]$. Внаслідок асоціації при $x > 0,1$ ат.% концентрація донорних

центрів $[La_A] < x$ та порівняно слабо залежить від x (мал.8).

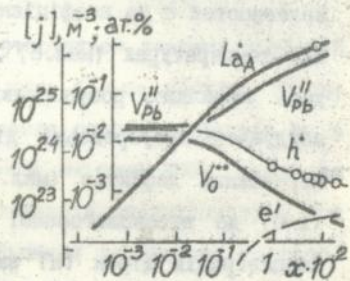


Мал.6 Ізотермічні залежності напівпровідникової провідності та коефіцієнта термо-е.р.с. від p_{O_2} : 1 - ЦТСЛ 8/65/35, 2 - ЦТС 65/35.

Мал.8 Залежності концентрацій домінуючих точкових дефектів в ЦТСЛ $x/65/35$ от x при 900°C у повітрі.

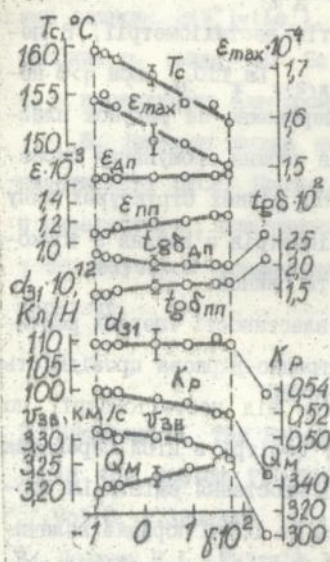


Мал.7 Залежності концентрацій домінуючих точкових дефектів від p_{O_2} при 900°C в ЦТСЛ 8/65/35 (суцільні лінії) та ЦТС 65/35 (штрихові лінії).



Вплив PbO -нестехіометрії на сегнето-п'єзоелектричні властивості кераміки ЦТСЛ. Під час зростання γ в межах області гомогенності (обмежена штриховими лініями на мал.9) п'єзомодуль d_{31} не змінюється, коефіцієнт електромеханічного

зв'язку K_p , швидкість звуку $v_{зв}$ і тангенс кута діелектричних втрат перед поляризацією $tg\delta_{дп}$ зменшуються, а механічна добротність Q_M і тангенс кута діелектричних втрат після поляризації $tg\delta_{пп}$, відносна діелектрична проникність ϵ при кімнатній температурі збільшується. При дальшому зростанні вмісту PbO (у неодноразних зразках з його надлишком) п'єзоелектричності різко зникаються: зменшуються значення d_{31} , K_p , Q_M та зростає $tg\delta$.



Мал.9 Залежності сегнето-п'єзоелектричних властивостей кераміки ЦТСЛ 8/65/35 від нестехіометрії по PbO.

Мал.9 Залежності сегнето-п'єзоелектричних властивостей кераміки ЦТСЛ 8/65/35 від нестехіометрії по PbO.

Під час зростання γ збільшується розмивання сегнето-параелектричного фазового переходу, зменшується ϵ_{max} ; положення піка на кривій $\epsilon(T)$ зсувається в бік низьких температур (мал.9).

ВИСНОВКИ

1. Встановлено протяжність області гомогенності перовскитових твердих розчинів $Pb_{1-3x/2+\gamma}La_x(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_{3+\gamma-\delta}$, яка в основному обмежена розрізами типу $ABO_3-In_{2/3}VO_3$ ($\gamma=0$) і $ABO_3-In_2B_2O_7$ ($\gamma=x/2$), при $x < 0,1$ можливі від'ємні значення γ до $\gamma = -0,016 + -0,02$ при $x=0$; в області досліджених $pO_2 = 1 + 10^5$ Па киснева нестехіометрія мала, значення відповідного параметра мало відрізняється від нуля: $\delta \approx 0$.

2. В системі $PbTiO_3-La_2Ti_2O_7$ вперше знайдено нові сполуки - упорядковані фази складу $Pb_{n-4}La_4Ti_nO_{3n+2}$ при $n=4,5; 6$ та 6 , що уявляють собою гомологічний ряд на основі $La_2Ti_2O_7$ ($n=4$, структурний тип $Ca_2Nb_2O_7$).

3. Встановлено природу дефектів нестехіометрії. В перовскитових твердих розчинах $Pb_{1-3x/2+\gamma}La_xTiO_{3+\gamma}$ при $\gamma > 0$ нестехіометрія по PbO здійснюється переважно за рахунок пластичних дефектів - структурних аналогів площин зрощування перовскитових шарів у шарових перовскитоподібних структурах типу $Ca_2Nb_2O_7$; додаткова киснева нестехіометрія зв'язана з точковими дефектами - вакансіями кисню та свинцю.

4. Вивчено напівпровідникові властивості твердих розчинів ЦТСЛ. Високотемпературна електронно-діркова провідність ЦТСЛ $x/65/35$ практично не залежить від нестехіометрії по PbO . При температурах $800+1000^\circ C$ у повітрі в ЦТСЛ переважає діркова провідність, котра по мірі зростання вмісту La спочатку ($0 < x < 0,01$) швидко зменшується на $1,5+2$ порядки величини, далі ($x > 0,01$) її поменшення уповільнюється. Змінення провідності зв'язані як зі змінами концентрацій, так і рухливостей електронних дефектів.

Іонна провідність вільноспеченої кераміки ЦТСЛ збільшується з ростом вмісту PbO та реалізується по міжкристалітним прошаркам; в гарячепресованій (оптичної якості) кераміці ЦТСЛ відчутна іонна провідність не виявляється.

5. Збудовано ізотермічні діаграми рівноважних концентрацій домінуючих точкових дефектів залежно від p_{O_2} при постійних x та залежно від x при постійному p_{O_2} . При температурах $800+1100^\circ C$ і досліджених $p_{O_2}=1+10^5$ Па в перовскитовій структурі ЦТСЛ $x/65/35$ при $x > 0,01$ більша частина лантану входить до складу асоціатів - протяжних дефектів, які не

ЛНБ ім. В. Стефанівського
Київ

утворюють електронних дефектів, але слабо змінюють електронні зони кристалу. Точкову дефектність визначають неасоційовані атоми La_A' , компенсовані двічі іонізованими вакансіями свинцю: $2[V_A^{IV}] = [La_A']$. Щодо електронних дефектів, то при високих P_{O_2} (вище $\sim 10^3$ Па) переважають дірки h , при низьких P_{O_2} - переважають електрони e' .

6. Вивчено вплив нестехіометрії на сегнетоелектричні властивості ЦТСЛ. Нестехіометрія по PbO значно впливає на п'єзоелектричні властивості кераміки ЦТСЛ. Під час зростання γ збільшується розмивання сегнето-параелектричного фазового переходу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА:

1. Hennings D. The Range of Existence of Perovskite Phases in the System $\text{PbO-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ // Mat. Res. Bull. 1971. Vol.6. P.329-340.
2. Holman R.L., Fulrath R.M. Intrinsic Nonstoichiometry in the PZT System Determined by Knudsen Effusion // J. Appl. Phys. 1973. Vol.44, N 12. P.5227-5236.
3. Окадзаки К. Теоретическая плотность и недостаток PbO в беспористой, прозрачной керамике ЦТСЛ // Фундаменты физики керамики. 1978. Т.25, № 5. С.147-153. Яп.яз.
4. Holman R.L. The Defect Structure of 8/65/35 PLZT as Determined by Knudsen Effusion // *Ferroelectrics*. 1976. Vol.10. P. 185-190.
5. Hennings D., Rosenstein G. X-Ray Structure Investigation of Modified Lead Titanate with A-Side and B-Side Vacancies // Mat. Res. Bull. 1972. Vol.7. P.1505-1513.
6. TEM Study of PLZT Ceramics/ Wang P.C., Chen Z.L., He X.M. et al. // *Ferroelectrics Letters*. 1985. Vol.4. P.47-51.

ГОЛОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Исследование нестехиометрии и дефектности цирконата-титаната свинца-лантана / Голубицкий В.М., Приседский В.В., Бут В.Е., Климов В.В. // В сб.: Химия и технология материалов для новой техники. М.: НИИТЭХИМ, 1980. С.3-14.
2. Твердые растворы цирконата-титаната свинца-лантана / Приседский В.В., Голубицкий В.М., Бут В.Е., Климов В.В., Фельдман Н.Б. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т.17, № 10. С.1857-1862.
3. Голубицкий В.М., Приседский В.В., Климов В.В. Кристаллохимическая модель дефектов нестехиометрии перовскитовых фаз $A_{1-3x/2-y} B_x VO_{3-y-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba, Pb; B=Ti, Zr) // В сб.: Химия и технология материалов для новой техники. М.: НИИТЭХИМ, 1986. С.35-47.
4. Голубицкий В.М., Приседский В.В., Петренко А.Г. Аномалии электрофизических свойств твердых растворов цирконата-титаната свинца при высоких температурах // Физика твердого тела, Вып.17. Респ. межвед. науч.-техн. сборник. Киев-Донец: "Вища школа", 1987. С.37-41.
5. Сполуки з шаровою перовскітоподібною структурою в системі $PbTiO_3-La_2Ti_2O_7$ / Голубицкий В.М., Приседский В.В., Гринченко О.І., Панько Г.Ф., Климов В.В. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. Геол., хім. та біол. науки. 1988. № 7. С.39-42.
6. Голубицкий В.М., Приседский В.В. Ионная проводимость в керамике ЦГСЛ // Тез. докл. III Межведом. семинара-выставки "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики." Рига.: ЛГУ им.П.Стучки, 1988. Ч.1. С.110-112.
7. Голубицкий В.В., Приседский В.В., Климов В.В. Протяжні дефекти в твердих розчинах $Pb_{1-3x/2+y} La_x TiO_{3+y}$ // Доп. АН

УФОР, Сер.Б. Геол., хім. біол. науки, 1991. № 2. С.70-74.
8. Prisedsky V.V., Golubitsky V.M. A Novel Type of Extended Defects in the Perovskite Oxides of the $\text{PbO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ System // *Ferroelectrics*, 1992, Vol.131, P.283-287.

ABSTRACT

Golubitsky V.M. Nonstoichiometry and Lattice Defects in Lead-Lanthanum Titanate-Zirconate Solid Solutions.

Dissertation (manuscript) presented to gain the scientific degree of candidate of chemical sciences. Speciality 02.00.01 - Inorganic chemistry. Donetsk state university, Donetsk, 1994.

The homogeneity region of perovskite solid solutions $\text{Pb}_{1-3x/2+y}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_{3+y}$ (PLZT) is found to be limited mainly by $\text{PbBO}_3\text{-La}_{2/3}\text{BO}_3$ and $\text{PbBO}_3\text{-La}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (B=Zr,Ti) tie-lines. New compounds of $\text{Pb}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ composition with $n=4,5; 5$ and 6 were discovered in the system $\text{PbTiO}_3\text{-La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. In solid solutions $\text{Pb}_{1-3x/2+y}\text{La}_x\text{TiO}_{3+y}$ with $y>0$ the nonstoichiometry with respect to PbO content is realised mainly due to planar defects - structure analogues of perovskite layer boundary planes in layered perovskite-like structure of the $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ type.

High-temperature semiconductive properties of PLZT have been studied and Brower diagrams for dominating point defects in dependence on x and p_0 constructed.

The nonstoichiometry with respect to PbO content has been found to influence noticeably the ferro- and piezoelectric properties of PLZT ceramics.

АННОТАЦІЇ

Голубицький В.М. Нестехіометрія та дефектність твердих розтворів цирконата-титаната свинцю-лантану.

Дисертація (в виді рукопису) на звання ученої ступені кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.01 - Неорганічна хімія, Донецький державний університет, Донецьк 1994.

Установлено, що область гомогенності перовскитових твердих розтворів $Pb_{1-3x/2+y}La_x(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_{3+y}$ (ПТСЛ) в основному обмежена розрезами $PbVO_3-La_{2/3}VO_3$ і $PbVO_3-La_2V_2O_7$ ($V=Zr, Ti$). В системі $PbTiO_3-La_2Ti_2O_7$ обнаружені нові сполучення в складі $Pb_{n-4}La_4Ti_nO_{3n+2}$ при $n=4, 5; 5$ і 6 . В твердих розтворах $Pb_{1-3x/2+y}La_xTiO_{3+y}$ при $y>0$ нестехіометрія по PbO реалізується переважно за рахунок плоских дефектів - структурних аналогів плоскостей сростання перовскитових слоїв в слоїстих перовскитоподібних структурах типу $Ca_2Nb_2O_7$.

Исследованы высокотемпературные полупроводниковые свойства ПТСЛ и построены брэгговские диаграммы преобладающих точечных дефектов в зависимости от x и Pb .

Установлено, что нестехіометрія по PbO существенно влияет на сегнето-пьезоелектрические свойства керамики ПТСЛ.

Ключові слова. Оксидні тверді розчини, нестехіометрія, протяжні та точкові дефекти структури.

155234

AB 31.446

AB 31.446

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]