

УДК 546.24 81 54-31

**ОДЕРЖАННЯ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ СПОЛУКИ  $\text{PbTeO}_3$** **Милян П.М.<sup>1</sup>, Кун Г.В.<sup>2</sup>, Милян Ж.І.<sup>1</sup>, Семрад О.О.<sup>3</sup>, Соломон А.М.<sup>4</sup>**<sup>1</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46;<sup>2</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, Підгірна, 46;<sup>3</sup>Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90200, Берегово, б. І. Дьюлі, 1;<sup>4</sup>Інститут електронної фізики НАН України, 88000, Ужгород, Університетська, 21

Науковою основою одержання складних оксидних матеріалів є результати, які отримані при вивченні характеру фізико-хімічної взаємодії у складних системах. Важливо відзначити, що результати досліджень різних авторів в окремих випадках досить суперечливі. Це пов'язано із залежністю властивостей оксидних керамічних матеріалів від умов їх одержання (вихідні речовини, методи синтезу), їх дисперсного стану та впливу середовища.

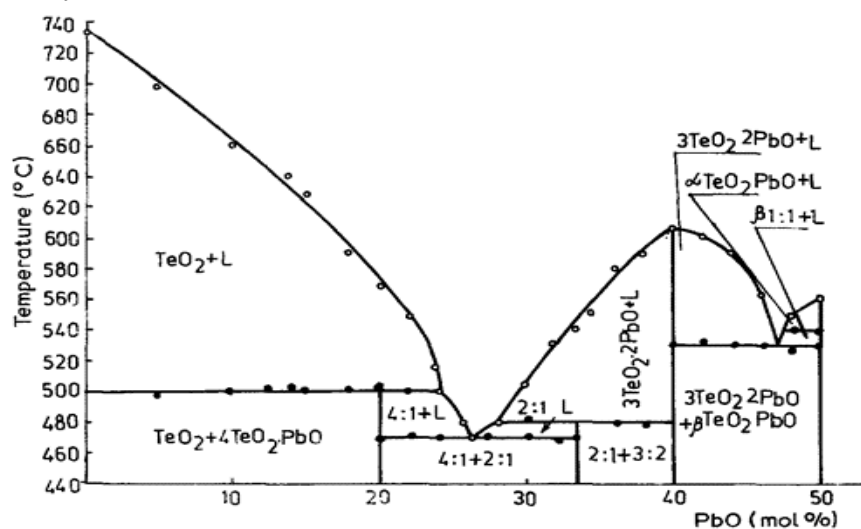
Сполуки, що утворюються в системі  $\text{Pb-Te-O}$ , давно викликають інтерес з наукової та практичної точки зору. Наявність у складі телуритів і телуратів свинцю високополяризованих іонів  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$  і  $\text{Te}^{6+}$  дає можливість виявити серед них нові сегнетоелектричні матеріали. Тому розробка методів синтезу керамічних матеріалів, дослідження їх фізико-хімічних та фізичних властивостей є актуальною.

Метою даної роботи є твердофазний синтез сполуки  $\text{PbTeO}_3$  та вивчення характеру її утворення.

Система  $\text{Pb-Te-O}$  досліджувалась багатьма авторами [1-11]. В основному, це стосується вивчення фізико-хімічної взаємодії на розрізах  $\text{PbO - TeO}_2$  [3, 8-11],  $\text{PbTeO}_4 - \text{PbO}$  [2, 6, 8],  $\text{PbTeO}_3 - \text{PbO}$ ,  $\text{PbTe - PbTeO}_3$  [2].

Аналіз літературних даних показує, що в цих системах утворюється цілий ряд проміжкових фаз, деякі з них є перспективними сегнето- і п'єзоелектричними матеріалами [4-8, 11].

Методами рентгенографічного і термічного аналізів досліджена система  $\text{PbO - TeO}_2$  в інтервалі концентрацій 0-50 мол. %  $\text{PbO}$  [10], яка характеризується наявністю фаз  $\text{PbO} \cdot 3\text{TeO}_2$ ,  $\text{PbO} \cdot \text{TeO}_2$ ,  $3\text{PbO} \cdot \text{TeO}_2$  і  $6\text{PbO} \cdot \text{TeO}_2$ .



**Рис.1.** Часткова діаграма стану системи  $\text{PbO-TeO}_2$

Пізніше ці ж автори проводять дослідження в усьому концентраційному інтервалі і виявляють нові фази складу  $PbO \cdot 4TeO_2$  та  $2PbO \cdot 3TeO_2$  (рис.1).

Дослідження системи  $PbO-TeO_2$  в інтервалі концентрацій 40-75 мол. %  $PbO$  дало змогу стверджувати про наявність сполук  $Pb_2Te_3O_8$ ,  $PbTeO_3$  і  $Pb_3TeO_5$  [10].

Разом з тим, автори [3] вважають, що в системі  $PbO-TeO_2$  не існує сполуки з молярним співвідношенням 1:1, а в [5] – встановлено існування двох модифікацій  $PbTeO_3$  (моноклінної  $\alpha$  і тетрагональної  $\beta$ ), приведені умови їх одержання і деякі кристалохімічні характеристики.

Одержані невеликі монокристали сполук в системі  $Pb-Te-O$  ( $\alpha-PbTeO_3$ ,  $\beta-PbTeO_3$ ,  $Pb_3TeO_6$ ,  $Pb_2Te_3O_8$ ), досліджені їх рентгено-графічні, діелектричні, калориметричні і електрофізичні властивості [8].

Встановлено, що сполуки  $\beta-PbTeO_3$ ,  $Pb_3TeO_6$  є сегнетоелектриками з  $T_c=530$  К і 490 К, а  $Pb_3TeO_5$  – піроелектриком до  $\sim 800$  К [8].

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

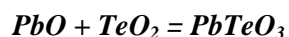
Як видно з короткого літературного огляду, дослідженням системи  $Pb-Te-O$  займалось багато науковців [1-11]. При цьому були одержані досить суперечливі дані щодо кількості проміжкових фаз, методик синтезу, рентгенографічних досліджень. Майже відсутні відомості щодо синтезу керамічних матеріалів.

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

Метою даної роботи є одержання сполуки  $PbTeO_3$  методом твердофазної реакції та її ідентифікація.

#### Експериментальна частина

Синтез проводили методом твердофазної реакції. Хімізм процесу можна представити рівнянням реакції



В якості вихідних речовин використовували  $PbO$  і  $TeO_2$  марки (х.ч). Вихідні речовини в необхідному співвідношенні перемішували в фарфоровій ступці за допомогою пестика, завантажували в корундизовий (алундовий) тигель. Наважка становила 5 г.

Суміш нагрівали безпосередньо на повітрі і витримували протягом 12 годин при максимальній температурі, після чого вели повільне охолодження в режимі виключеної печі. Температура синтезу складала 773 К.

Продукт синтезу представляв собою порошок білого кольору з жовтуватим відтінком, стійкий на повітрі.

Для проведення рентгенівського фазового аналізу усі зразки (вихідні та продукти реакції) ретельно розтирали в агатовій ступці до порошкоподібного стану. РФА виконували методом порошку [12, 13] на дифрактометрі ДРОН-3 із  $Cu K_{\alpha}$ -промінням з використанням нікелевого фільтру. 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, ідентифікації бінарних та тернарних фаз, визначення температур фазових перетворень усі синтезовані речовини піддавали диференційному термічному аналізу. Диференційний термічний аналіз виконували за загальновідомими методиками [14, 15].

Наважку речовини в кількості 2-3 г поміщали в алундовий тигель діаметром  $d=5$  мм, висотою  $h=10$  мм, а спаї термопар поміщали у відпаяну алундову соломку діаметром  $d=2$  мм. Нагрівання і охолодження зразків проводили в печі електроопору на повітрі при тиску 1 атм. Лінійність зміни температури забезпечував терморегулятор РИФ-101. Швидкість нагрівання становила  $180-200^{\circ}C/год$ . Температуру реєстрували за допомогою диференціальної хромель-алюмелевої або платино - платинородієвої термопар. В якості еталону використовували попередньо прокалений оксид алюмінію.

#### Результати та їх обговорення

Дослідження тернарної сполуки  $PbTeO_3$  було проведено методами

рентгенівського фазового (РФА) та диференціального термічного (ДТА) аналізів. Результати рентгенофазового аналізу для

сплаву складу 50 мол. % PbO – 50 мол. % TeO<sub>2</sub> представлені на рис.2.

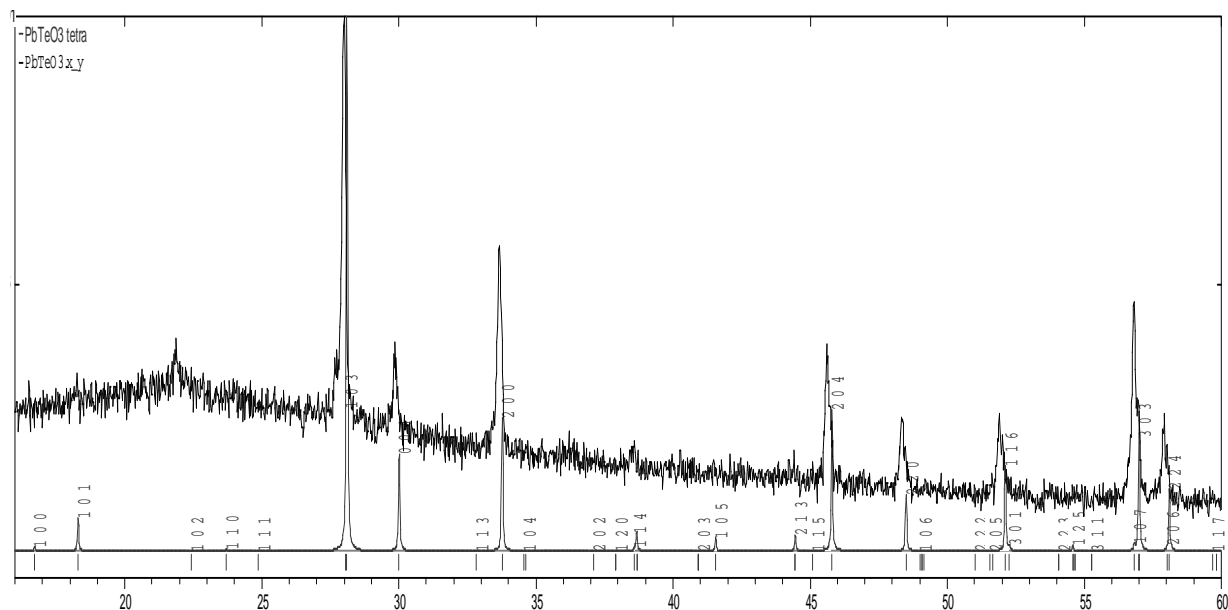


Рис.2. Дифрактограма сплаву складу 50 мол.% PbO : 50 мол. % TeO<sub>2</sub>

Як видно із рис.2, для цього сплаву (PbO : TeO<sub>2</sub> = 1 : 1) характерні серії рентгенівських рефлексів, які відповідають проміжковій фазі PbTeO<sub>3</sub>.

Нами були розраховані параметри кристалічної ґратки для сполуки PbTeO<sub>3</sub>. Ця тернарна сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, пр.гр. *P4<sub>1</sub>*, з параметрами ґратки  $a=5,325(6)$ ,  $c=11,953(8)$  Å;  $V=339,03(1)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ , що добре узгоджується з результатами роботи [9]:  $a=5,304(3)$ ,  $c=11,900(6)$  Å;  $V=334,84(8)$  Å<sup>3</sup>.

У результаті проведеного ДТА було встановлено, що складний оксид телуриту плюмбуму PbTeO<sub>3</sub> плавиться при температурі 838 К (рис.3), що підтверджує результати попередніх досліджень [10].

Ідентифікована сполука при кімнатній температурі практично не гідролізується водою, не розчиняється в оцтовій та азотній кислотах, а також в органічних розчинниках: етиловому спирті, бензолі, толуолі, тетрахлориді вуглецю.

Експериментальні результати нашого дослідження показали, що тернарну сполуку PbTeO<sub>3</sub> можна отримати синтезом PbO та TeO<sub>2</sub> в присутності кисню повітря, а не в евакуйованих ампулах.

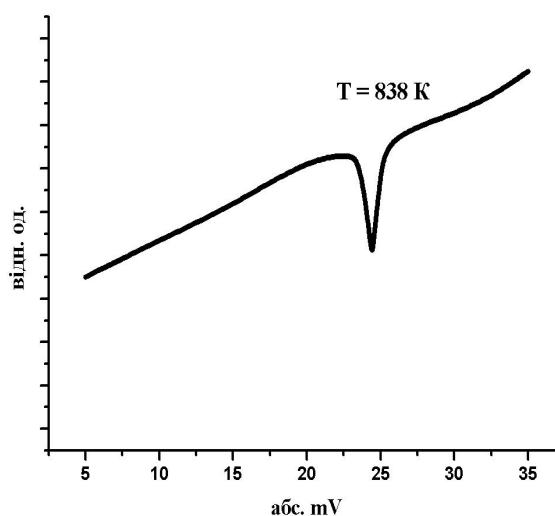


Рис.3. Термограма для тернарної сполуки PbTeO<sub>3</sub>

Це однозначно полегшує процес одержання складних оксидів взагалі та не потребує спеціальної апаратури і великих енергозатрат.

### Висновки

Методом твердофазної реакції одержано сполуку  $\text{PbTeO}_3$ .

Методами рентгенівського фазового аналізу (РФА) та диференційного термічного аналізу (ДТА) проведена її ідентифікація. Температура плавлення тернарної сполуки складає 838 К.

Телурит плюмбуму  $\text{PbTeO}_3$  кристалізується в тетрагональній сингонії, пр.гр.  $P4_1$ , з параметрами ґратки  $a=5,325(6)$ ,  $c=11,953(8)$  Å.

Розроблено оптимальний технологічний режим одержання складного оксиду  $\text{PbTeO}_3$ , що є більш енергозберігаючим, порівняно з літературними даними.

### Література

1. Князева Р.Н., Ларионова Т.А., Шевченко И.А. Получение и термическое разложение ортотеллулата свинца //ЖНХ.-1977.-Т.22, №8.-С.2061-2064.
2. Tananayeva O.I., Latypova Z.K., Novoselova A.V. Cross-sections  $\text{PbTe}-\text{PbTeO}_3$  and  $\text{PbTeO}_4-\text{PbO}$  of system  $\text{Pb}-\text{Te}-\text{O}$  //Inorg. mater.-1977.-Vol.13, №2.-P.324-325.
3. Young I.M. Central region of the  $\text{PbO}-\text{TeO}_2$  phase-diagram //J. Mater. Science.-1979.-Vol.14, №7.-P.1579-1585.
4. Коссе Л.И., Политова Е.Д., Чечкин В.В. и др. Сегнетоэлектрические свойства у соединений со структурным типом ортотеллулата магния //Изв. АН СССР. Неорган. матер.-1982.-Т.18, №11.-С.1879-1882.
5. Коссе Л.И., Политова Е.Д. и др. Выращивание и некоторые свойства монокристаллов  $\beta\text{-PbTeO}_3$  //Кристаллограф. - 1983. -Т.28, №3.-С.510-513.
6. Коссе Л.И., Политова Е.Д. и др. Получение и свойства монокристаллов ортотеллулата свинца  $\text{Pb}_3\text{TeO}_6$  //Кристаллограф.-1983.-Т.28, №3.-С.514-517.
7. Коссе Л.И., Политова Е.Д. и др. Границы структурного поля и диэлектрические свойства соединений со структурой типа ортотеллулата магния //ЖНХ.-1983.-Т.28, №7.-С.1689-1694.
8. Коссе Л.И., Политова Е.Д. и др. Выращивание и электрофизические свойства некоторых монокристаллов системы  $\text{Pb}-\text{Te}-\text{O}$  //Физика твердого тела.-1983.-Т.25, №7.-С.2029-2032.
9. Sciau Ph., Lapasset J., Moret J. Structure de la Phase Quadratique de  $\text{PbTeO}_3$  //Acta Cryst.-1986.-Vol.C42.-P.1688-1690.
10. Stavrakieva D., Ivanova Y., Pyrov J. On the composition of the crystal phases in the  $\text{PbO}-\text{TeO}_2$  system //J. Mater. Science.-1988.-Vol.23, №5.-P.1871-1876.
11. Vithal M., Nachimuthu P., Banu T., Jagannathan R. Optical and electrical properties of  $\text{PbO}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}-\text{TeO}_2$  and  $\text{PbO}-\text{CdO}$  glass systems //J. Appl. Phys. - 1997. - Vol.81, №12. - P.7922-7926.
12. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. - М.: Металлургия, 1969. - 496 с.
13. Липсон Г., Стипл Г.. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Пер. с англ. - М.: Мир, 1972. - 384 с.
14. Берг Л.Г. Введение в термографию. - М.: Наука, 1969. - 395 с.
15. Берг Л.Г., Бурмирова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. - Казань: Изд-во Казанского университета, 1967. - 219 с.

## OBTAINING AND IDENTIFICATION OF THE $\text{PbTeO}_3$ COMPOUND

Milyan P.M., Kun H.V., Milyan Zh.I., Semrad E.E., Solomon A.M.

In this work, a series of samples of the  $\text{PbO}-\text{TeO}_2$  system have been synthesized by solid-state reactions and characterized using differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction techniques (XRD).

This system is characterized by the formation of intermediate  $\text{PbTeO}_3$  ternary compound.

Crystal structure of  $\text{PbTeO}_3$  has been determined, and solubility of this compound in some inorganic and organic solvents has been examined.