

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1–2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 547.437

**ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-
ТИТАНАТА СВИНЦА, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ**

**С. Г. ГРИГОРЯН, А. Л. МАНУКЯН, А. Г. АЙРАПЕТЯН, А. М. АРЗУМАНЯН,
Л. Г. РАШИДЯН и А. А. ТРОЗЯН**

Армянский институт прикладной химии “АРИАК”, Ереван

Поступило 10 IX 1999

Предложен модифицированный метод синтеза и описана технология получения тонких пленок цирконата-титаната свинца, допированного лантаном. Для получения тонких пленок и керамических порошков применен золь-гель метод. Для получения золя в реакции Шленка в качестве лантанового прекурсора впервые успешно использован лаурат лантана, обладающий высокой совместимостью с компонентами системы Pb-Zr-Ti.

Пленки формировались на подложках сапфира с или без промежуточного слоя титаната свинца. Проведены рентгеноструктурные и термогравиметрические исследования. Показано, что полученные пленки имеют структуру перовскита. Наличие на подложке сапфира промежуточного слоя из титаната свинца меняет преимущественную ориентацию пленки.

Рис. 4, библиографических ссылок 10.

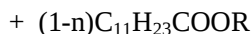
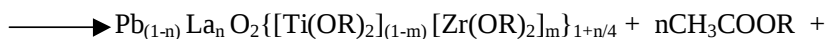
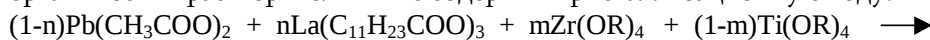
Сегнетоэлектрические тонкие пленки на основе свинца PbTiO_3 . $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в последние годы вызывают к себе все более пристальное внимание [1-3] как потенциально перспективные материалы для применения в пьезоэлектрических детекторах, электрооптических устройствах и ячейках памяти. Одним из методов улучшения селективных характеристик этих материалов является их допирование, в частности, лантаном или ниодимом [4-6].

В настоящей статье описан золь-гель метод получения тонких сегнетоэлектрических пленок титаната цирконата свинца, допированного лантаном (PLZT).

Известны методы получения тонких пленок и порошков PLZT, в которых в качестве лантансодержащего прекурсора применяются

алкоголяты или хлорид лантана. Недостатками алкоголятов лантана являются их высокая склонность к гидролизу на воздухе, малая доступность и, как следствие, высокая стоимость. Известно также, что реакция Шленка является наиболее удобной реакцией для получения комплексных алкоголятов в золь-гель методе получения тонких керамических пленок [7]. Реакция Шленка подразумевает использование ацетата двухвалентного свинца и допанта также в виде соли. При частичной замене ацетата свинца солью лантана, в связи с тем, что валентность лантана отличается от 2 и равняется 3, необходимо вводить корректировку состава по титану и цирконию для соблюдения нужного стехиометрического состава. Применение ацетата лантана в качестве прекурсора [7] имеет недостатки, поскольку последний содержит кристаллизационную воду $[La(CH_3COO)_3 \cdot 5H_2O]$ и ограниченную растворимость в метилцеллозолье.

Нами впервые предлагается использовать лаурат лантана в качестве лантанового прекурсора. Последний обладает высокой растворимостью в органических растворителях и не содержит кристаллизационную воду.



$$n=0.09, m=0.52$$

В качестве среды использовали бутанол(изобутанол) и метилцеллозоль. Переход золя в гель осуществлялся частичным гидролизом золя добавлением разбавленной азотной кислоты или воды в случае использования метилцеллозоля и бутанола (изобутанола), соответственно. Стабильность синтезированных PLZT гелей значительно выше в метилцеллозолье и близка к таковой для PZT гелей [7], поэтому все дальнейшие исследования проводились с использованием метилцеллозоля в качестве растворителя. Конечные концентрации PLZT золя составляли 0,5 М для получения пленок и 1,0 М для получения керамических порошков. Конечная концентрация для гидролизованных растворов (гелей) составляла 0,20 М.

Проведены рентгеноструктурные и термогравиметрические исследования гель-порошка $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.5317}Ti_{0.4908})O_3$ (PLZT). Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ДТГ и ТГ) анализы проведены на дериватографе “Q-1500” в температурном интервале 20-700°C со скоростью изменения температуры 10 град/мин на воздухе. Для этих измерений исходная гель с содержанием сушилась на воздухе при 100°C в течение двух часов. Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 1), в температурном интервале 100-150°C наблюдается потеря веса порядка 4-5%, что, по-видимому, обусловлено

испарением остатков растворителя. Повышение температуры позволяет выделить два процесса. Первый процесс в интервале 200-400°C связан с разложением и испарением органических веществ и сопровождается, по-видимому, образованием низковалентных окислов, например Pb. Второй процесс (выше 400°C) обусловлен окислением низковалентных окислов и образованием пирохлорной фазы, а затем, при температурах 490-510°C – перовскитной фазы.

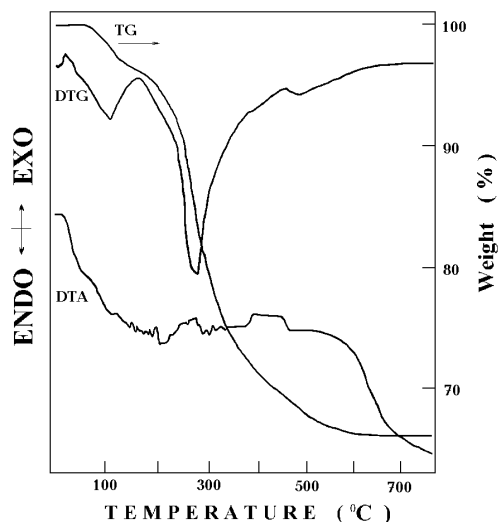


Рис. 1. ДТА, ДТГ и ТГ порошка PLZT.

Для рентгеноструктурных исследований образцы гель-порошков PLZT отжигались при 700°C на воздухе в течение двух часов. Дифрактограмма порошка PLZT представлена на рис.2.

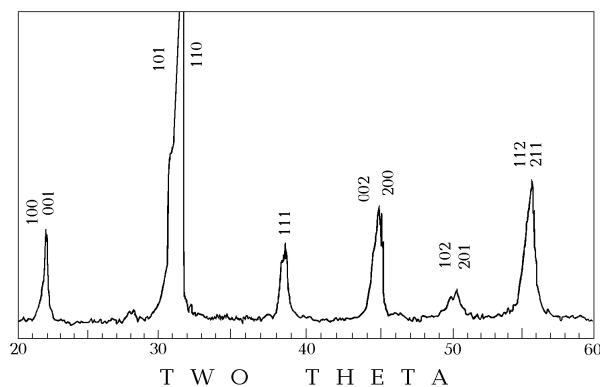


Рис. 2. Дифрактограмма порошка PLZT.

Согласно экспериментальным данным, исследуемые образцы PLZT имеют структуру перовскита и не содержат примесных фаз. Симметрия – тетрагональная класса 4 mm (сегнетоэлектрическая фаза). Рассчитанные из

дифрактограммы параметры решетки соединения PLZT следующие: $a=b=3,950$, $c=4,035$, отношение $c/a - 1,0215$.

Пленки PLZT получали из синтезированной гели с концентрацией 0,2 моль/л на подложках из сапфира (110). Дифрактограмма полученной пленки представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, пленка имеет перовскитную структуру и в отличие от порошка преимущественно ориентирована в направлении (110).

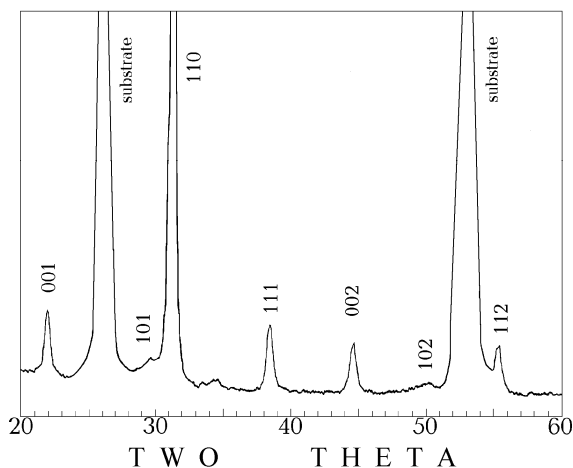


Рис.3. Дифрактограмма пленки PLZT на подложке сапфира (110).

Дифрактограмма пленки PLZT на сапфире с промежуточным слоем из титаната свинца приведена на рис. 4. При сравнении дифрактограмм (рис. 3 и 4) отчетливо видно, что наличие промежуточного слоя титаната свинца меняет преимущественную ориентацию пленки.

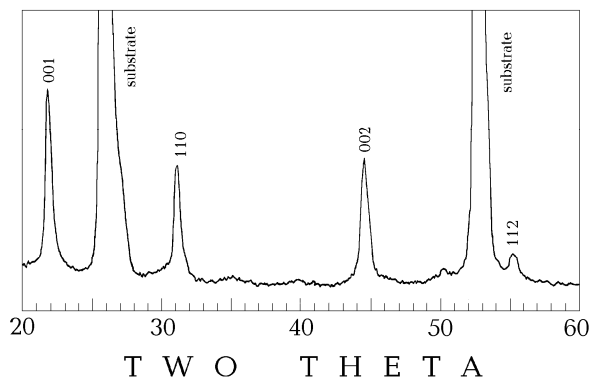


Рис.4. Дифрактограмма пленки PLZT на подложке сапфира (110) с промежуточным слоем титаната свинца.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурные исследования проводились на установке “ДРОН-2,0 2((CuK α))”, а термогравиметрические – на дериватографе “Q-1500” на воздухе со скоростью нагревания 10 град/мин.

Лаурат лантана получали по методике Мехротры [8]. Комплексные алкоголяты циркония получали “in situ” из тетраацетилацетоната циркония по методике [9]. Изопропоксид циркония получали по методике [10].

Получение PLZT геля. 1,726 г (0,0045 моля) ацетата свинца $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{H}_2\text{O})]$ и 50 мл метилцеллозолява помещают в колбу с дефлегматором и добавляют 0,3312 г (0,00045 моля) лаурата лантана $[\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_3]$ и 20 мл метилцеллозолява. Ацетат свинца дегидратируют отгонкой азеотропа метилцеллозолява с водой, затем отгоняют метилцеллозолев, доводя общий объем раствора до 20 мл. Отдельно готовят раствор 0,697 г (0,00245 моля) изопропоксида титана $[\text{Ti}(\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O})_4]$ в 20 мл метилцеллозолява, отгоняют метилцеллозолев, доводя объем до 10 мл, смесь охлаждают до 50°C и прибавляют 1,293 г (0,00265 моля) ацетилацетоната циркония $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$ в 20 мл метилцеллозолява. Снова отгоняют метилцеллозолев, доводя объем до 20 мл. Второй раствор прибавляют к первому, отгоняют метилцеллозолев, доводя общий объем до 10 мл. Получают прозрачный раствор красного цвета с концентрацией комплексного алкоголята 0,005 моля в 10 мл раствора.

Для приготовления геля берут 1 мл раствора комплексного раствора и к нему прибавляют 0,144 мл воды и 0,007 мл азотной кислоты + 1,48 мл метилцеллозолява. Смесь оставляют для “созревания” (частичного гидролиза) в течение 24 ч.

Получение PLZT пленок. Исходная гель после фильтрования калибровочной пипеткой наносилась на предварительно химически очищенную подложку. Распыление гели на подложке проводилось на центрифуге со скоростью 3000 об/мин в течение 45 сек. После нанесения гели проводилась сушка при температуре 400°C на воздухе в течение 10 мин. Для достижения определенной толщины пленки вышеописанная операция повторялась 6-8 раз. Вслед за сушкой последнего нанесенного слоя пленка отжигалась в вертикальной печи с автоматическим подъемом температуры в среде кислорода при 700°C в течение 30 мин.

Порошки PLZT получались из высушенных гель-порошков отжигом на воздухе при 700°C в течение двух часов.

Настоящая работа стала возможной благодаря финансовой поддержке Национального фонда развития науки и передовых технологий-NFSAT и американского фонда CRDF. Грант ACH-008-98.

**ԼԱՆԹԱՆՈՎ ԱՎԵԼԱՑՎԱԾ ԿԱՊԱՐԻ ՑԻՐԿՈՆԱՏ-ՏԻՏԱՆԱՏԻ ԲԱՐԱԿ
ԹԱՂԱՆԹԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԶՈՒ-ՀԵԼ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

**Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Լ. Հ. ՌԱՇԻԴՅԱՆ և Ա. Հ. ՏՐՈԶՅԱՆ**

Առաջարկված է լանթանով ավելացված կապարի ցիրկոնատ-տիտանատի բարակ թաղանթների ստացման տեխնոլոգիա և սինթեզի եղանակ: Բարակ թաղանթների և կերամիկական փոշիների ստացման համար կիրառված է զոլ-հել եղանակը: Զոլի ստացման համար Շլենկի ռեակցիայով լանթանային պրեկուրսորի դեպքում առաջին անգամ կիրառված է լանթանի լաուրատը: Անցկացված են թերմոգրավիմետրիկ ուսումնասիրություններ:

**SOL-GEL METHOD OF PREPARATION OF THIN FILMS OF LEAD
TITANATE ZIRCONATE DOPED BY LANTHANUM**

**S. G. GRIGORYAN, A. L. MANUKIYAN, A. G. HAYRAPETYAN,
A. M. ARZOUMANYAN, L. H. RASHIDYAN and A. H. TROZYAN**

The method of synthesis and technology of preparation of thin films of lead titanate zirconate doped by lanthanum are described. For preparation of thin films and ceramic powders sol-gel method has been applied. For preparation of the complexed alkoxide solution lanthanum laurate has been successfully used. The latter has shown high compatibility with the components of the Pb-Zr-Ti system.

The PLZT films was prepared on sapphire substrates with or without lead titanate interlayer. X-ray diffraction and thermal studies have been carried out. The films obtained showed perovskite structure. The interlayer presence changes crystallographic orientation of the films.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sheppard L.M.* // Ceram. Bull., 1992, v. 71, p. 85.
- [2] *Scott J.F., Paz de Araujo C.A.* // Science, 1989, v. 246, p. 1400
- [3] *Gnadinder F.P., Bondurant D.W.* // IEEE Spectrum., 1989, v. 7, p. 30.
- [4] *Dai X., Xu Z., Li J-F., Viehland D.* // J. Appl. Phys., 1995, v. 77(10), p. 3354
- [5] *Dai X., Xu Z., Viehland D.* // J. Appl. Phys., 1995, v. 77(10), p. 5086.
- [6] *Yeh M.H., Liu K.S., Ling Y.C., Wang J.P., Lin I.N.* // J. Appl.Phys., 1995, v.77(10), p. 5335
- [7] *Budd K.D., Dey S.K., Payne D.A.* // British Ceramic Society. Proceedings. London, 1985, v.36, p. 107.
- [8] *Misra S.N., Misra T.N., Mehrotra R.C.* // J. Inorg. Nucl.Chem., 1964, №7, p. 615.
- [9] *Grigoryan S.G., Rashidyan L.H., Arakelova S.V., Mkrtichan N.E., Arzumanyan A.M., Manukyan A.L.* // Chemical J. of Armenia, 1998, v. 51, №2, p.48.
- [10] *Bradley D.C.* // Progr. Inorg. Chem., 1960, v. 2, p. 303.