

УДК 537.635; 537.226

© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ТИТАНА И ХРОМА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

*И. П. Быков, М. Д. Глинчук, В. Г. Грачев,
Ю. В. Мартынов, В. В. Скороход*

Представлены результаты первого наблюдения спектров ЭПР ионов Ti^{3+} и Cr^{5+} в керамике цирконата-титаната свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($0.39 \leq x \leq 0.55$) с добавкой 0.25 % хрома для $T=293$ К в 3- и 8-мм диапазонах. Установлено, что вид спектра существенно связан с величиной x . На основе численного моделирования показано, что вся совокупность экспериментальных результатов может быть объяснена в рамках модели, в которой спектр ЭПР обусловлен ионами Ti^{3+} , а также ионами Cr^{5+} в тетрагональном и ромбоэдрическом окружении.

Изучение механизмов аномального влияния примесей на свойства сегнето- и пьезоэлектрических материалов является одним из наиболее интересных вопросов физики твердого тела [1, 2]. Использование этих материалов в устройствах функциональной электроники в значительной степени связано с совокупностью полезных свойств, создаваемых примесями [3]. Например, добавление небольшого количества Cr_2O_3 в пьезокерамику цирконата-титаната свинца (ЦТС) существенно улучшает временную и температурную стабильность керамики, что необходимо для использования ее в пьезофильтрах. В то же время механизм влияния примесей на электрофизические свойства керамики на микроуровне выяснен недостаточно. Очевидно, что для решения указанной проблемы необходима информация о местоположении примеси в решетке, ее зарядовом состоянии, взаимодействии примеси с решеткой и ее дефектами (например, вакансиями), особенностях распределения примесей в твердом теле. Прямым экспериментальным методом получения указанной информации является, как известно, метод ЭПР [4].

Настоящая работа представляет собой первое исследование спектров ЭПР ионов титана и хрома в пьезокерамике $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с примесью Cr_2O_3 для ряда x в морфотропной области.

Спектр ЭПР ионов хрома наблюдался ранее в ряде материалов со структурой перовскита, например $PbTiO_3$ [5, 6], $BaTiO_3$ [7]. Было показано, что в обоих случаях хром замещает титан и может быть как в состоянии Cr^{3+} , так и в состоянии Cr^{5+} . Упоминание о наблюдении спектров ЭПР Ti^{3+} в $BaTiO_3$ имеется в работе [8]. Укажем также, что одна из линий наблюдавшегося в [9] спектра ЭПР облученной и необлученной керамики ЦТС была приписана Ti^{3+} .

Проведенное в настоящей работе исследование спектров ЭПР в 3- и 8-мм диапазонах для $T=293$ К керамики $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($0.39 \leq x \leq 0.55$) с добавкой 0.25 % Cr_2O_3 позволило обнаружить существенные изменения вида спектра с изменением x . Выполнено численное моделирование спектров ЭПР примесных ионов в решетке. Рассматривались случаи тетрагональной и ромбоэдрической симметрии окружения. Показано, что все особенности спектров, наблюдавшихся в 3- и 8-мм диапазонах, могут быть описаны на основе модели, в которой спектр включает линию Ti^{3+} , а также завися-

щую от x суперпозицию спектров ионов Cr^{5+} в тетрагональном и ромбоэдрическом окружении. Предполагается, что появление ионов Ti^{3+} связано с необходимостью компенсации избыточного заряда ионов Cr^{5+} , замещающих ионы Ti^{4+} .

1. Эксперимент

Измерения проводились на керамических образцах твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.39 \leq x \leq 0.55$). Метод получения образцов изложен в [10]: использовалась стандартная технология, спекание керамики проводилось в течение 1 ч при 1280°C . Содержание Cr_2O_3 в шихте составляло 0.25 %.

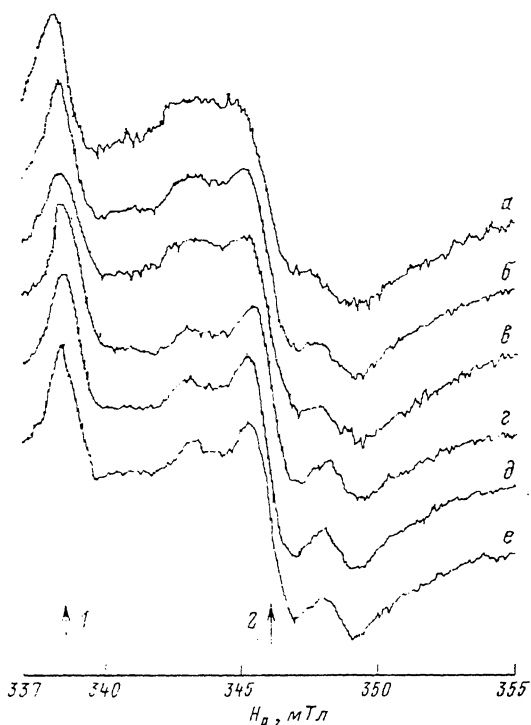


Рис. 1. Зависимость спектра ЭПР $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ от состава керамики. $x=0.45$ (а), 0.47 (б), 0.49 (в), 0.51 (г), 0.53 (д) и 0.55 (е).

Спектры ЭПР измерялись на автоматизированных радиоспектрометрах РЭ-1307 и РЭ-1308 в диапазонах 9.3 и 37 ГГц при температуре 293 К. На рис. 1 представлена зависимость спектров от состава керамики. Видно, что спектр каждого из образцов включает линию с $H_p \approx 337$ мТл и группу линий в интервале полей 340—350 мТл. Из этого рисунка следует также, что интенсивность и форма линии с $H_p \approx 337$ мТл (линия 1) не меняются с изменением x , тогда как структура группы линий в интервале 340—350 мТл (линии 2) замыкается с уменьшением содержания Ti. Из этого ясно, что линии 1 и 2 не принадлежат какой-либо структуре одного центра, а представляют собой независимые спектры двух парамагнитных центров, далее называемые спектр 1 и спектр 2. Измерения спектров ЭПР в 8-мм диапазоне ($T=293$ К) показали, что количество линий, их ширины и положение остались такими же, как и в 3-см диапазоне. Обнаружено влияние отжига образцов в атмосфере водорода на интенсивность линий спектра ЭПР. Так, отжиг образца $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ в течение 1 ч при 400°C в атмосфере H_2 привел к уменьшению интенсивности всех линий.

Отсутствие качественных различий между спектрами ЭПР в 3-см (постоянное поле $H \approx 320$ мТл) и 8-мм ($H \approx 1200$ мТл) диапазонах длин волн означает, что все линии принадлежат центрам с электронным спином $S = 1/2$. Действительно, для больших, чем $1/2$, значений S должны были бы наблюдаться линии других переходов либо характерное сужение ширины линии центрального перехода, обусловленное эффектами второго порядка.

Используя машинное моделирование спектров порошков по известным методикам [11, 12], мы установили, что спектр 1 описывается аксиальным g -тензором $g_{\parallel}(1) = 1.960$, $g_{\perp}(1) = 1.973$. Так как этот спектр наблюдался нами и в образцах, не легированных хромом, но содержащих другие примеси, он должен принадлежать собственному дефекту решетки ЦТС. Бли-

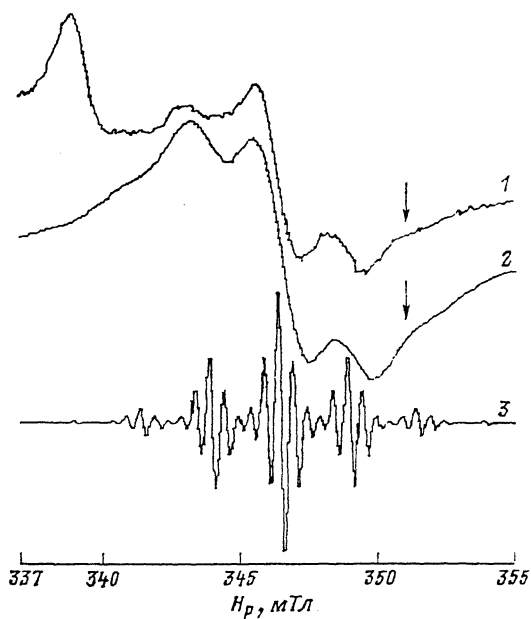


Рис. 2. Спектр ЭПР $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в тетрагональной фазе. Экспериментальный спектр для $x=0.53$ (1). Рассчитанные спектры с шириной индивидуальной линии ΔH , равной 2 (2) и 0.2 мТл (3).

зость найденных нами значений g -факторов к тем, которые зарегистрированы для трехвалентного титана [13, 14], позволяют приписать его Ti^{3+} ($S=1/2$).

Спектр 2 характеризуется изотропным g -фактором, величина которого для всех образцов $g(2) = 1.931$. Так как это значение совпадает со значениями для хорошо изученного комплекса Cr^{5+} в PbTiO_3 [5, 6], спектр 2 может принадлежать ионам Cr^{5+} ($S=1/2$). По данным работ [5, 6], Cr^{5+} замещает ион Ti^{4+} в решетке PbTiO_3 . В этом случае наблюдается суперсверхтонкое расщепление линий из-за взаимодействия Cr^{5+} с двумя четверками ядер окружения ^{207}Pb , находящимися на расстояниях $r_1 \approx 3.34$ и $r_2 \approx 3.56$ Å. Параметр изотропного суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) с ближайшей четверкой был равен 6.68 мТл.

Как уже указывалось, наши измерения проводились в морфотропной области ЦТС, где, как известно, [15], сосуществуют тетрагональная и ромбоэдрическая фазы. Полагая, что в ЦТС Cr^{5+} замещает Ti^{4+} или Zr^{4+} , мы построили теоретические спектры ионов Cr^{5+} в тетрагональном (рис. 2) и ромбоэдрическом (рис. 3) окружениях. На рис. 2 для сравнения представлен также детальный вид спектра, наблюдавшегося в образце с $x = 0.53$. В тетрагональной фазе ион хрома может взаимодействовать с двумя

четверками ядер с суперсверхтонкими константами a_1 и a_2 . Спектр с $a_1 \gg a_2$ хорошо описывает форму спектра 2, включая специфические детали его высокополевой части, отмеченные стрелкой на рис. 2. Наилучшее согласие с экспериментом достигается для $a_1 = 45 \cdot 10^{-4}$, $a_2 = 9 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Меньшее, чем для чистого РbTiO₃, значение ССТВ представляется реальным, так как в ЦТС исследуемого состава расстояния между узлами Ti(Zr) и Рb увеличились и составили 3.51 Å [15] по сравнению со средним расстоянием 3.45 Å в РbTiO₃.

В ромбоэдрической фазе восьмерка ионов свинца из-за тригонального искажения элементарной ячейки распадается на четыре группы неэквивалентных по отношению к хрому ионов (1+3+3+1). Предположив, что изотропное ССТВ экспоненциально убывает с расстоянием между ионами

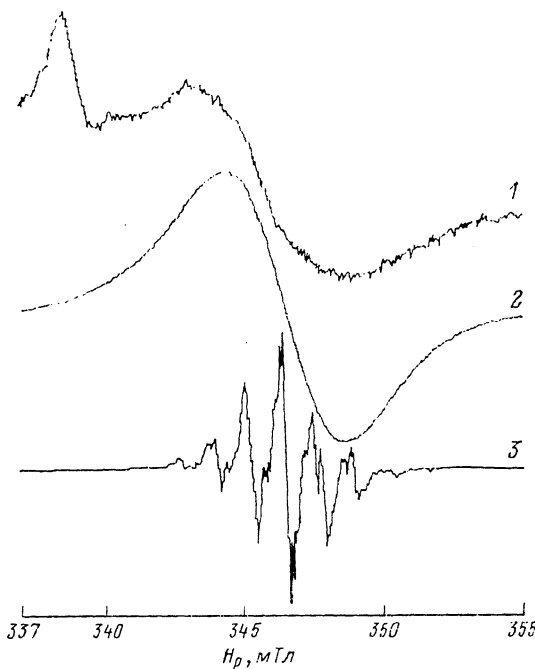


Рис. 3. Спектр ЭПР $\text{RbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в ромбоэдрической фазе. Экспериментальный спектр для $x=0.39$ (1). Рассчитанные спектры с шириной индивидуальной линии ΔH , равной 2 (2) и 0.2 мТл (3).

хрома и свинца, и оценив предэкспоненциальный множитель и показатель экспоненты по данным для ССТВ в РbTiO₃ и в тетрагональной фазе, мы построили ряд спектров ЭПР для нескольких положений иона хрома в элементарной ячейке ромбоэдрической фазы. Оказалось, что при той же ширине индивидуальной линии, что и в тетрагональной фазе (порядка 2 мТл), спектр всегда представляет собой широкую бесструктурную линию (рис. 3). В результате суммирования спектров Cr^{5+} в тетрагональном и ромбоэдрическом окружении с различными весовыми коэффициентами, соответствующими различному содержанию тетрагональной и ромбоэдрической фаз, нам удалось получить полное описание зависимости вида спектра 2 от состава керамики (рис. 4). Это подтверждает представления о морфотропной области как об области сосуществования тетрагональной и ромбоэдрической фаз [15]. Обращает на себя внимание наличие примеси тетрагональной фазы даже в образцах с $x=0.45$. Это обстоятельство может быть связано с выпадением оксида циркония в межзеренное пространство, что было обнаружено нами на основе электронно-зондового анализа. Можно думать, что чувствительность спектров ЭПР хрома к соотношению Ti : Zr в морфотропной области позволит использовать ЭПР как

метод достаточно точного определения величины x в морфотропной области, что важно для применений ЦТС в технике.

Нейзовалентные ионам решетки ионы Ti^{3+} и Cr^{5+} в керамике $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ вносят избыточный заряд, требующий компенсации. Избыточный отрицательный заряд Ti^{3+} может быть скомпенсирован ваканси-

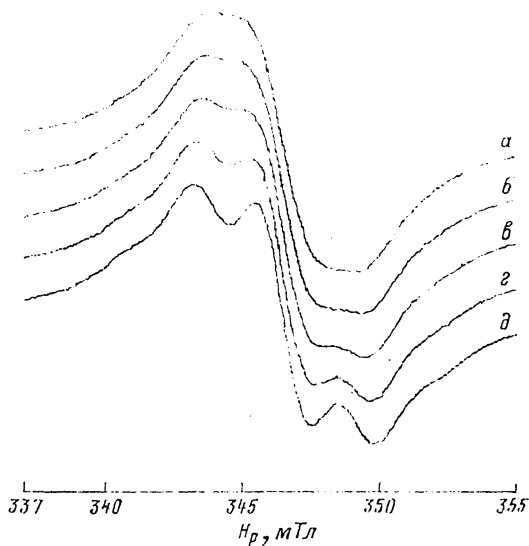


Рис. 4. Теоретические спектры Cr^{5+} в $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ смеси тетрагональной и ромбоэдрической фаз с содержанием тетрагональной фазы 40 (а), 50 (б), 60 (в), 80 (г) и 100 % (д).

ями кислорода [16]. В этом случае интенсивность спектра 1 при отжиге в водороде должна была бы увеличиваться, что противоречит результатам наших измерений. Следовательно, ион Ti^{3+} появился из-за необходимости компенсации избыточного положительного заряда иона Cr^{5+} . Оценка относительных интегральных интенсивностей спектров 1 и 2 показала, од-

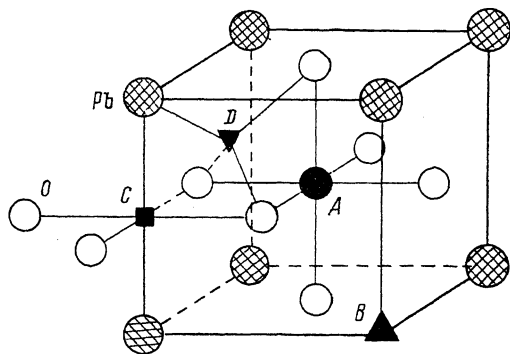


Рис. 5. Модели дефектных центров в решетке цирконата-титаната свинца. Положение А соответствует позиции Ti или Zr , В — позиции свинца, С и D — междоузлия.

нако, что спектр 2 значительно интенсивнее и, таким образом, Cr^{5+} не может полностью компенсировать Ti^{3+} . Мы предполагаем, что необходимая компенсация избыточного положительного заряда Cr^{5+} достигается благодаря вакансиям свинца. Предложенная картина зарядовой компенсации основывается на предположении о том, что Cr^{5+} замещает Ti^{4+} . Для проверки этого предположения мы проанализировали вид спектра ЭПР для всех простейших моделей центров замещения и внедрения ионов Cr^{5+} в решетке ЦТС (рис. 5) с учетом расстояний между примесью и ядрами окружения и с учетом естественной распространенности магнитного изотопа

^{207}Pb . Очевидно, что ССТС с близко расположенными ядрами РЬ (два ядра с $r \approx 2 \text{ \AA}$ для модели *C* или одно ядро с $r \approx 1.7 \text{ \AA}$ для модели *D*) должно быть намного больше, чем для $r \approx 3.5 \text{ \AA}$. Так как линии с подобными расщеплениями не зарегистрированы, эти модели должны быть отвергнуты. При замещении Cr^{5+} иона Pb^{2+} (модель *B*) требуется многозарядный дефект для компенсации избыточного заряда. Маловероятно, чтобы такой дефект не понизил симметрию *g*-тензора. Таким образом, вся совокупность экспериментальных данных и проведенные расчеты свидетельствуют о том, что спектр *2* с $g \approx 1.931$ обусловлен ионами Cr^{5+} , замещающими ионы Ti^{4+} либо Zr^{4+} , а спектр *1* — ионами Ti^{3+} с $g_{\parallel} \approx 1.960$, $g_{\perp} \approx 1.973$. В свете сказанного сделанное в [9] соотношение с Ti^{3+} линий с $g \approx 1.932$ нуждается в пересмотре и в более подробном анализе чистоты использованной керамики.

Мы полагаем, что установленные нами модели парамагнитных центров титана и хрома могут служить опорой при проведении экспериментальных и теоретических исследований механизмов аномальных влияний этих примесей на свойства пьезокерамики ЦТС.

Авторы благодарят инженеров Т. Кала, М. Боудыша, К. Нейсхеба за предоставленные образцы керамики ЦТС.

Список литературы

- [1] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. С. 260.
- [2] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. // УФН. 1985. Т. 140. № 13. С. 459—491.
- [3] Яффе Б., Кун У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. С. 288.
- [4] Глинчук М. Д., Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Ройцин А. Б. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. М.: Наука, 1983. С. 332.
- [5] Heidler R., Windsch W., Bottcher R., Klimm C. // EPR-Untersuchungen an Cr dotierter PbTiO₃ Keramik. KMU Ferroelektrizitat '89. Halle, 1990. P. 142—145.
- [6] Windsch W., Bottcher R., Brunner W., Chien T. Q., Milsch B., Volkel G. // Investigation of paramagnetic impurity centres in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics. KMU Ferroelektrizitat '85. Halle, 1985. P. 203—214.
- [7] Muller K. A., Berlinger W., Albers J. // Phys. Rev. 1985. V. 32. P. 5837—5844.
- [8] Kutty T. R. N., Murugaray R. // Materials Lett. 1985. V. 3. N 5, 6. P. 195—199.
- [9] Крамаров О. Р., Blokhina G. F., Krivtsova S. P. // Ferroelectrics. 1976. V. 12. P. 147—148.
- [10] Glinchuk M. D., Vykov I. P., Kurliand V. M. // Phys. St. Sol. 1991 (in press).
- [11] Жиромиров Г. И., Лебедев Я. С., Добряков С. И. и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. С. 215.
- [12] Клява Я. Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Рига: Зинатне, 1988. С. 320.
- [13] Власова М. В., Каказей Н. Г., Калининко А. М., Литовченко А. С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Киев: Наукова думка, 1987. С. 720.
- [14] Meriaudeau P., Che M., Jorgensen C. K. // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 5. N 3. P. 131—133.
- [15] Еремкин В. В., Фесенко Е. Г., Смотров В. Г., Шевцова С. И., Козаков А. Т. // Изв. СКНЦ, высшая школа, естественные науки. 1989. № 3 (67). С. 38—44.
- [16] Лагута В. В., Глинчук М. Д., Кармазин А. А., Быков И. П., Сырников П. П. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2211—2214.

Институт проблем материаловедения
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
14 мая 1991 г.