

УДК 537.635; 537.226

© 1992

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ КОМПЕНСАЦИИ ИЗБЫТОЧНЫХ ЗАРЯДОВ ПРИМЕСЕЙ В КЕРАМИКЕ $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ МЕТОДОМ ЭПР

И. П. Быков, М. Д. Глинчук, В. В. Скорород

Представлены результаты исследования чистых и легированных добавками  $MnO_2$  (0—5%),  $Cr_2O_3$  (0.25 и 2%),  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $La_2O_3$  (2%) керамических образцов  $PbZr_{0.61}Ti_{0.39}O_3$  методом ЭПР. Обнаружены и идентифицированы спектры ЭПР  $Cr^{5+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{2+}$ . Показано, что спектр ЭПР  $Ti^{3+}$  появляется лишь в образцах, содержащих ионы Mn либо Cr, и отсутствует в беспримесных образцах. Установлены следующие механизмы компенсации избыточных зарядов примесей:  $Cr^{5+}-Ti^{3+}$  вакансии свинца;  $Mn^{3+}-Pb^{4+}$ , а также вакансии кислорода;  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $La^{3+}$  — вакансии свинца. Представленные результаты уточняют данные более ранних работ [3, 4, 9].

Цирконат—титанат свинца  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (ЦТС) является одним из наиболее широко используемых в технике пьезокерамических материалов. Полезные для применений свойства получаются обычно введением дозированного количества примесей и добавок [1]. Если зарядовое состояние примесей, замещающих обычно один из катионов в структуре  $ABO_3$ , отличается от заряда замещаемого иона, возникает избыточный заряд. Этот заряд может компенсироваться появлением  $Pb^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  или возникновением вакансий [2]. Зарядовое состояние примесей и способы компенсации избыточных зарядов существенно влияют на физические свойства пьезокерамики [3]. Компенсация избыточных зарядов играет определяющую роль в стабилизации доменной структуры и, таким образом, является основным механизмом, влияющим на процессы старения керамики [4]. Этим вопросом посвящено значительное количество работ (см., например, [5, 6]), однако до настоящего времени механизмы зарядовой компенсации изучены недостаточно, так как не представлены убедительные экспериментальные доказательства справедливости обсуждаемых моделей компенсации. Важным является также изучение возможности изменения механизмов зарядовой компенсации в зависимости от концентрации вводимых примесей, о чем свидетельствуют, например, результаты работ [7, 8].

В настоящей работе методом ЭПР проведены исследования образцов керамики  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , легированной Cr, Mn, Nb, Sb, La, и без каких-либо добавок. Спектры ЭПР обнаружены в образцах с Cr и Mn. Показано, что спектры принадлежат  $Cr^{5+}$ ,  $Ti^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Наблюдался также спектр  $Mn^{2+}$  в образцах, отожженных в водороде. Сравнение спектров ЭПР в образцах с различным содержанием примеси позволило сделать заключение о том, что механизм компенсации зависит от концентрации примесей, и энергетически выгодной является компенсация на расстояниях, не превышающих нескольких постоянных решетки. Показано, что в образцах ЦТС с Mn избыточный отрицательный заряд  $Mn^{3+}$

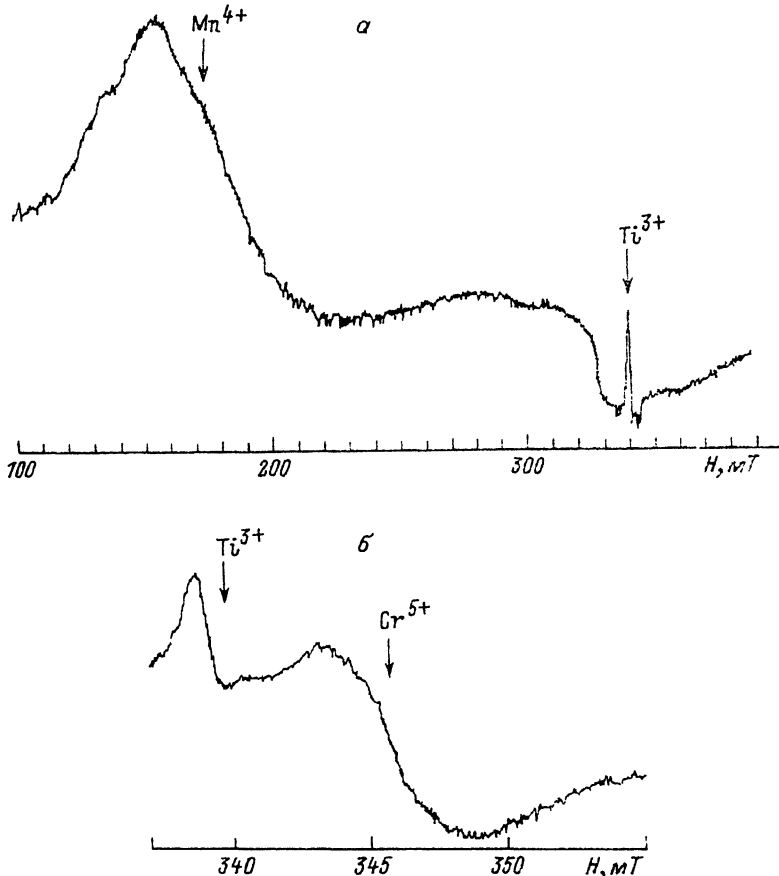


Рис. 1. Спектры ЭПР керамики ЦТС, легированной Mn (а) и Cr (б).

может компенсироваться не только вакансиями кислорода, как предполагалось ранее [4], но и ионами  $Pb^{4+}$ . Избыточный положительный заряд  $Cr^{5+}$  компенсируется ионами  $Ti^{3+}$  и вакансиями свинца, а  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  и  $La^{3+}$  — только вакансиями свинца.

Отсутствие спектра  $Ti^{3+}$  в нелегированном ЦТС свидетельствует о неточности моделей компенсации, приведенных в [3]. Обнаружено, что ионы хрома в керамике ЦТС могут быть в виде  $Cr^{5+}$ , в отличие от утверждений более ранних работ [9].

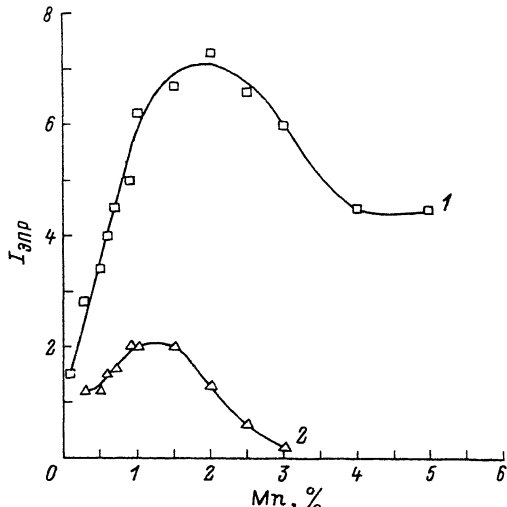
## 1. Эксперимент

Были изготовлены по стандартной технологии образцы твердого раствора  $PbZr_{0.61}Ti_{0.39}O_3$ . Каждый из образцов был легирован одной из следующих примесей:  $MnO_2$  (0—5%),  $Cr_2O_3$  (0.25 и 2%),  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $La_2O_3$  (2%).

Измерение спектров ЭПР производилось на автоматизированном радиоспектрометре РЭ1307 в диапазоне 3 см. Электронно-зондовые исследования проводились на микроанализаторе «Jeol-Superprob 733».

На рис. 1 представлены спектры ЭПР керамики  $PbZr_{0.61}Ti_{0.39}O_3$  с добавками 1%  $MnO_2$  (рис. 1, а) и 0.25%  $Cr_2O_3$  (рис. 1, б). Видно, спектры обоих образцов содержат линию с  $H_{рез} = 337$  мТл. Подробный анализ спектров ЭПР керамики ЦТС с 0.25% Cr, проведенный нами ранее [10],

Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности  $I$  линий  $Mn^{4+}$  (1) и  $Ti^{3+}$  (2) от концентрации вводимого марганца.



показал, что эта линия принадлежит  $Ti^{3+}$ , а спектр в интервале 340—355 мТл относится к  $Cr^{5+}$ . Спектр ЭПР в образцах, содержащих 2%  $Cr_2O_3$ , практически совпадал с представленным на рис. 1, б. Широкая линия в интервале 100—220 мТл на рис. 1, а представляет собой порошкограмму трех тонких переходов спектра  $Mn^{4+}$ , как следует из [11], причем сверхтонкая структура в данном случае называется неразрешенной.

Измерения спектров ЭПР образцов ЦТС с иным содержанием Mn показали, что интенсивности линий  $Ti^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  существенно зависят от концентрации Mn (рис. 2). При этом в образцах чистого ЦТС спектр  $Ti^{3+}$  не наблюдается. Этот факт подтверждается для образцов, приготовленных в различных технологических режимах.

Наличие ионов  $Ti^{3+}$  предполагает возможность их зарядовой компенсации посредством кислородных вакансий, как это имело место в  $TiO_2$  [12] и  $SrTiO_3$  [13]. Для проверки такой возможности в ЦТС образцы с 0, 0.1, 1 и 1.5% Mn подвергались отжигу как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах с целью исследования влияния увеличения и уменьшения количества кислородных вакансий на спектр ЭПР. Отжиг в атмосфере  $O_2$  проводился в течение 1 ч при температуре 1000 °С. Отжиг в восстановительной атмосфере  $H_2$  проводился в течение 1 часа при 400 °С. Режим отжига в  $H_2$  подбирался экспериментально из тех соображений, чтобы весьма интенсивный процесс образования кислородных вакансий не сопровождался процессом восстановления ионов  $Pb^{2+}$  до атомарного состояния  $Pb^0$ , ведущим к распаду кристаллической структуры.

Отжиг чистого ЦТС в  $H_2$  не привел к появлению какого-либо спектра ЭПР. В результате отжига образцов с примесью 0.1, 1 и 1.5% Mn спектр  $Mn^{4+}$ , первоначально присутствовавший в этих образцах, исчезал, при этом появлялся спектр  $Mn^{2+}$  [7, 14]. Наблюдаемая таким образом перезарядка  $Mn^{4+}$  до  $Mn^{2+}$  свидетельствует об эффективности отжига с точки зрения образования кислородных вакансий и последующей зарядовой компенсации  $Mn^{2+}-V_O$ . Вместе с тем не наблюдались какие-либо изменения в спектре  $Ti^{3+}$  во всех образцах, подвергавшихся отжигу как в  $H_2$ , так и в  $O_2$ , т. е. интенсивность линии  $Ti^{3+}$  после отжига оставалась прежней.

Отжиг образцов ЦТС с добавкой  $Cr_2O_3$  в атмосфере  $H_2$  и  $O_2$  также не привел к изменению интенсивности линии ЭПР  $Ti^{3+}$ .

В образцах, легированных Nb, Sb и La (2%), спектр ЭПР  $Ti^{3+}$  не наблюдался.

## 2. Обсуждение результатов

Представленные на рис. 2 результаты измерений интенсивности спектров ЭПР  $Mn^{4+}$  и  $Ti^{3+}$  в образцах ЦТС с различным содержанием Mn имеют ряд

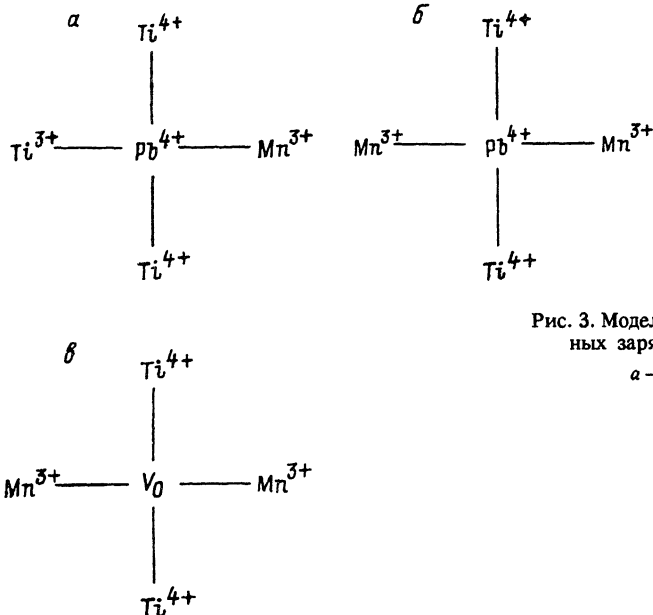


Рис. 3. Модели зарядовой компенсации избыточных зарядов в ЦТС, легированном Mn.

а — до 1, б и в — свыше 1.5%.

характерных особенностей. Спектр ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  наблюдался в образцах с 0.3—3% Mn. Видно, что в образцах с меньшим, чем 0.3% количеством Mn увеличение интенсивности линии  $\text{Mn}^{4+}$  пропорционально количеству вводимого Mn. При дальнейшем увеличении количества Mn скорость роста интенсивности линии  $\text{Mn}^{4+}$  замедляется, а начиная с 2% интенсивность убывает и выходит на насыщение при 4%.

Из рис. 2 видно, что изменение интенсивности линий  $\text{Ti}^{3+}$  с изменением содержания Mn в образцах в интервале 0.3—3% коррелирует с поведением интенсивности линии  $\text{Mn}^{4+}$ . Отсутствие спектра  $\text{Ti}^{3+}$  и пропорциональность роста интенсивности  $\text{Mn}^{4+}$  вводимому Mn (до 0.3%) свидетельствует о том, что для таких концентраций весь Mn находится в состоянии  $\text{Mn}^{4+}$ , не требующем зарядовой компенсации. Замедление роста интенсивности  $\text{Mn}^{4+}$  может быть обусловлено частичной перезарядкой  $\text{Mn}^{4+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  либо выпадением оксида марганца в межзеренное пространство. Проведенный нами электронно-зондовый анализ показал наличие оксида марганца в межзеренном пространстве в образцах, содержащих более 1.5% вводимого Mn, причем количество оксида возрастает с ростом количества Mn. Таким образом, в интервале от 0.3 до 1.5% Mn единственной причиной замедления роста интенсивности линии  $\text{Mn}^{4+}$  может быть появление  $\text{Mn}^{3+}$ . Укажем, что наличие  $\text{Mn}^{3+}$  в ЦТС обсуждалось ранее в ряде работ [7, 15]. При количествах вводимого Mn более 1.5% Mn находится в состояниях  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  в зерне и в виде оксида в межзеренном пространстве. Избыточный отрицательный заряд  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  может быть скомпенсирован ионами  $\text{Pb}^{4+}$  либо вакансиями кислорода. Как указывалось выше, отжиг в  $\text{H}_2$  не изменяет интенсивности линий  $\text{Ti}^{3+}$  и, таким образом, кислородные вакансии не могут компенсировать указанные избыточные заряды.

На рис. 3 показаны модели зарядовой компенсации в ЦТС, легированном Mn. Рис. 3, а соответствует малым концентрациям Mn (меньше 1%). В этом случае имеет место компенсация между ионами  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{4+}$ . При этом мы считаем, что большая часть примеси находится в состоянии  $\text{Mn}^{4+}$ , так как интенсивность линии  $\text{Ti}^{3+}$  мала. При

дальнейшем увеличении концентрации уменьшается среднее расстояние между ионами Mn, находящимися в В-узлах, становясь порядка нескольких постоянных решетки. При этом, как показано на рис. 3, б, появляется возможность компенсации между  $Mn^{3+}$  и  $Pb^{4+}$  без участия  $Ti^{3+}$ . Эта модель объясняет спад интенсивности линии  $Ti^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , начиная примерно с 1.5% Mn. Мы предполагаем также возможность компенсации пар  $Mn^{3+}$  кислородными вакансиями (рис. 3, в). Появление спектра ЭПР  $Mn^{2+}$ , избыточный заряд которого компенсируется кислородными вакансиями, в образцах, отожженных в водороде, свидетельствует в пользу этого предположения. Именно такой (кислородный) механизм зарядовой компенсации обсуждается в работе [4]. Отсутствие спектра  $Mn^{2+}$  в неотожженных образцах, а также рассмотренный выше механизм компенсации  $Mn^{3+}$  и  $Ti^{3+}$  ионами  $Pb^{4+}$  свидетельствуют о возможности компенсации пары ионов  $Mn^{3+}$  ионом  $Pb^{4+}$ . Ясно также, что механизм компенсации может зависеть от технологии и предыстории образца. Технологические условия могут влиять и на растворимость в ЦТС. Такая ситуация имеет место в случае примеси хрома [9]. Было установлено, что предел растворимости хрома составляет 0.325 мол% [16]. Как указывалось выше, спектры ЭПР в образцах, в которые вводилось 0.25 и 2% оксида хрома, имеют примерно одинаковую интенсивность. Это подтверждает ограниченную растворимость ионов хрома в ЦТС и близкое к приведенному выше значение предела растворимости.

Проведенный нами ранее [10] расчет спектров ЭПР в образцах ЦТС с Cr показал, что они принадлежат  $Cr^{5+}$  и  $Ti^{3+}$ . Этот вывод был сделан на основе подробного анализа, позволившего объяснить все особенности спектров ЭПР, наблюдавшихся в 3-сантиметровом и 8-миллиметровом диапазонах. Машинное моделирование дало возможность показать, что представленная на рис. 1, б форма линии обусловлена суперсверхтонким взаимодействием иона  $Cr^{5+}$  ( $S=1/2$ ) с ионами свинца в ромбоэдрической фазе  $PbZr_{0.61}Ti_{0.39}O_3$ . До последнего времени в ряде работ обсуждалось лишь наличие ионов  $Cr^{3+}$  в зерне и соединении, содержащего шестивалентный хром, в межзеренном пространстве [9]. Поскольку ион  $Cr^{3+}$  парамагнитен ( $S=3/2$ ), мы могли наблюдать его спектр в области резонансных полей, близких к  $H_{рез} = 300-400$  мТл, где наблюдался  $Cr^{3+}$  в  $PbTiO_3$  [17]. Отсутствие резонансного поглощения в этих полях в ЦТС свидетельствует о том, что в исследуемых нами образцах ЦТС Cr находится в состоянии  $Cr^{5+}$ . Появление одновременно с  $Cr^{5+}$  спектров ЭПР  $Ti^{3+}$  (рис. 1, б) позволяет предположить, что избыточный заряд  $Cr^{5+}$ , находящийся в В-узлах, компенсируется  $Ti^{3+}$ . Сравнение интегральных интенсивностей спектров показывает, что концентрация ионов  $Ti^{3+}$  примерно в 10 раз меньше, чем  $Cr^{5+}$ . Следовательно, только 10% ионов  $Cr^{5+}$  компенсируются  $Ti^{3+}$ . Мы предполагаем, что остальная часть  $Cr^{5+}$  компенсируется вакансиями свинца, о возможности появления которых говорится в [2].

Подобное изменение наблюдается, как указывалось выше, и в случае ЦТС, легированного Mn: при малых концентрациях Mn избыточный заряд компенсируется с участием  $Ti^{3+}$ , тогда как при больших концентрациях оказывается возможной компенсация заряда пар  $Mn^{3+}$  без участия  $Ti^{3+}$ .

Зависимость механизма компенсации от концентрации примеси можно объяснить, вводя понятие критического радиуса  $r_k$ . Если расстояние между двумя примесными ионами превышает  $r_k$ , то каждый отдельно взятый ион компенсирует свой избыточный заряд при помощи перезарядки ионов окружающей решетки, чему соответствует модель на рис. 3, а. С ростом концентрации примесей предпочтительным может оказаться механизм ком-

пенсации, в котором участвуют пары однотипных примесных ионов, т. е. два иона на расстоянии  $\leq r_k$  и избыточный заряд в решетке.

Оценим величину  $r_k$ , учитывая, что 10% примесных ионов  $\text{Cr}^{5+}$ , как указывалось выше, компенсируются  $\text{Ti}^{3+}$ , а остальные ионы компенсируются по схеме  $2\text{Cr}^{5+} - \text{V}_{\text{pb}}$ . Отсюда следует, что для 10%  $\text{Cr}^{5+}$  расстояния между соседними ионами не превышают  $r_k$ . Принимая во внимание, что вероятность того, что соседний данному примесный ион находится на расстоянии в интервале от  $r$  до  $r + dr$ , согласно формуле Чандрасекара [18], записывается в виде:

$$\omega(r) dr = 4\pi r^2 n \exp[-4\pi r^3 n / 3] dr, \quad (1)$$

где  $n$  — концентрация примеси,  $r_k$  можно оценить из соотношения:

$$\int_{r_k}^{\infty} \omega(r) dr = 0.1. \quad (2)$$

Выполняя интегрирование в (2), находим  $r_k \approx 3$  постоянных решетки.

Для образцов, легированных 2% Nb либо La, либо Sb, мы предполагаем, что практически все примесные ионы расположены на расстояниях менее  $r_k$ . Компенсация избыточного положительного заряда в этих образцах происходит, таким образом, без участия  $\text{Ti}^{3+}$ , что и приводит к отсутствию спектра  $\text{Ti}^{3+}$ .

Отсутствие спектра  $\text{Ti}^{3+}$  в нелегированном ЦТС указывает на неточность моделей компенсации, приведенных в [3], где предполагается наличие  $\text{Ti}^{3+}$  как в легированном, так и в чистом ЦТС. Кроме того, в [3] не предусмотрена возможность зависимости механизма компенсации от концентрации примеси. Обсуждаемые выше результаты настоящей работы указывают на такую зависимость. Об этом же свидетельствует и отсутствие спектров ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  в образцах ЦТС с добавками  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Достаточно большая концентрация (2%) этих примесей предполагает возможность образования пар примесных ионов на расстояниях порядка нескольких постоянных решетки, положительный заряд которых компенсируется вакансиями свинца.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что механизм компенсации зависит от концентрации вводимых примесей, и энергетически выгодной является компенсация на расстояниях, не превышающих несколько постоянных решетки.

#### Список литературы

- [1] Яффе Б., Кун У., Яффе Г. // Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. С. 288.
- [2] Eyraud L., Eyraud P., Claudel B. // J. Sol. State Chem. 1984. V. 53. P. 266—272.
- [3] Eyraud L., Connard P., Claudel B. // J. Am. Cer. Soc. 1990. V. 73. N 7. P. 1854—1856.
- [4] Lambeck P. V., Jonker C. H. // J. Phys. Chem. Sol. 1986. V. 47. N 5. P. 453—461.
- [5] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исунов В. А. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. С. 396.
- [6] Барфут Дж., Тэйлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М.: Мир, 1981. С. 526.
- [7] Glinchuk M. D., Bykov I. P., Kurliand V. M. // Phys. State Sol. 1991 (to be published).
- [8] Kala T., Glinchuk M. D., Karmazin A. A., Bykov I. P., Kurliand V. M. // The study of valence states of manganese ions in Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> (to be published).
- [9] Nejezchleb K. // Ferroelectrics. 1980. V. 26. P. 779—782.
- [10] Быков И. П., Глинчук М. Д., Грачев В. Г., Мартынов Ю. В., Скороход В. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3459—3465.
- [11] Windsch W., Bottcher R., Brunner W., Chien T. Q., Milsch B., Volkel G. // KMu Ferroelektrizitat. Halle. 1985. P. 203—214.
- [12] Yamaka E., Barnes R. G. // Phys. Rev. 1964. V. 135. P. A144—A148.

- [13] Schirmer O. F., Muller K. A. // Phys. Rev. B. 1962. V. 7. P. 2986—2994.
- [14] Windsch W., Chien T. Qu., Milsch B., Volkel G. // KTB Ferroelektrizitat. 1986. P. 138—143.
- [15] Kala T. // Phys. State Sol. A. 1982. V. 23. P. 573—578.
- [16] Perduijn D. J., Hubert V. C. // Ber. Dt. Keram. 1975. V. 52. P. 227—230.
- [17] Heidler R., Windsch W., Botther R., Klimm C. // KMU Ferroelektrizitat. Halle. 1985. P. 142—145.
- [18] Chandrasekhar S. // Rev. Mod. Phys. 1943. V. 15. P. 1.

Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича  
АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
11 июня 1991 г.