

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ В ДАЛЕКОЙ ИК ОБЛАСТИ КЕРАМИКИ $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ХОЛОДНОГО ПРЕССОВАНИЯ

Изучено влияние высокого давления холодного прессования на спектры отражения сегнетоэлектриков $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,43}\text{Zr}_{0,57})\text{O}_3$ ромбоэдрической фазы в далекой ИК области, определен характер изменения частоты мягкой моды и основных межатомных расстояний кристаллической структуры керамик в зависимости от значений давления.

Ключевые слова: мягкая мода, сегнетоэлектрик, керамика, ИК спектры отражения, высокое давление холодного прессования.

The reflection spectra of $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,43}\text{Zr}_{0,57})\text{O}_3$ ceramics of the rhombohedral phase are investigated depending on the values of high cold-pressed pressure. It was found, that with an increase in the cold-pressing pressure, the soft mode is shifted to lower frequencies.

Keywords: soft mode, ferroelectric, ceramics, R_I of reflection spectra, high pressure cold pressing.

На основе титаната свинца получают твердые растворы бинарной системы титаната-цирконата свинца $(1-x)\text{PbTiO}_3$ - $x\text{PbZrO}_3$. Согласно фазовой диаграмме твердые растворы $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ имеют перовскитную структуру с тетрагональным, ромбоэдрическим и ромбическим искажениями. Кристаллическая структура $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ становится ромбоэдрической при увеличении содержания цирконата свинца свыше 47 мол. %. Сегнетоэлектрическая фаза с ромбоэдрической структурой разделяется на две сегнетоэлектрические фазы ($C_{\text{p}91}$ и $C_{\text{p}92}$), при этом фаза $C_{\text{p}91}$ относится к пространственной группе $R3m$.

Анализ литературных данных показал, что до настоящего времени не изучалось влияние высокого давления холодного прессования на спектры отражения сегнетоэлектрических образцов ромбоэдрической фазы $C_{\text{p}91}$ и на степень искажения их кристаллической решетки.

Целью данной работы являлось исследование влияния высокого давления холодного прессования на частоты мягкой моды, величину смещений ионов и основные межатомные расстояния кристаллической структуры керамических сегнетоэлектриков ромбоэдрической фазы состава $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,43}\text{Zr}_{0,57})\text{O}_3$.

Получение керамических образцов состава $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$ осуществлялось по двухстадийной керамической технологии. Синтез производился при температурах (900–970)°С в течение (2–6) ч. Скорость подъема температуры при синтезе не превышала 200°С/ч. Охлаждение образцов производилось в выключенной печи. После синтеза порошки $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$ подвергались процессу прессования при высоких давлениях в аппаратах высокого давления (АВД), генерирующих давление 1–10 ГПа в рабочем пространстве с \varnothing 0.018 м. Температуры спекания керамик в зависимости от величины высокого давления холодного прессования (ВДХП) составляли (940–1000)°С.

Керамические образцы, на которых проводились исследования, находились в сегнетоэлектрической фазе $\text{C}_{\text{PЭ1}}$ и при температурах (322–336)°С претерпевали фазовый переход в параэлектрическую фазу с кубической симметрией.

Результаты ИК исследований керамики $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$, обработанной высоким давлением 1–6 ГПа, представлены на рисунке 1.

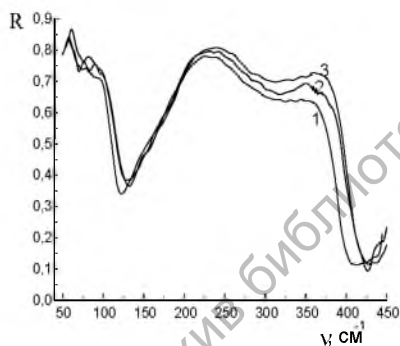


Рис. 1. Спектры отражения керамических образцов $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$ пространственная группа $R3m$, полученных с использованием ВДХП:
1 – 1-ГПа; 2 – 3 ГПа; 3 – 5-ГПа

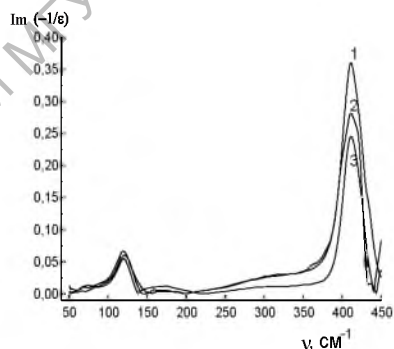


Рис. 2. Функция характеристических потерь энергии для керамик $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$ в зависимости от ВДХП:
1 – 1-ГПа; 2 – 3 ГПа; 3 – 5-ГПа

Спектры отражения были получены при комнатной температуре. На спектрах отражения (рис. 1) зарегистрировано 3 группы колебаний: I – в интервале (55–150) cm^{-1} , II – (200–300) cm^{-1} и III – (300–400) cm^{-1} . Обработка результатов измерений выполнялась при использовании дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига [1–4]. Результаты вычислений функции потерь энергии (функции характеристических потерь), характеризующей

интенсивность передачи энергии электромагнитной волны кристаллической решетке, для различных давлений представлены на рисунке 2. На графиках наблюдается слабая широкая полоса при $75\text{--}150\text{ см}^{-1}$ и интенсивная полоса при $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$ энергетически затруднены.

Структура решеточного частотного спектра керамики ромбоэдрической фазы, полученной с использованием высокого давления холодного прессования, определялась по зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' от частоты (рис. 3), а не по функции потерь, так как функция $I_m(1/\epsilon)$ характеризует не только области интенсивного поглощения, связанные с колебаниями кристаллической решетки, но и области возбуждения валентных электронов.

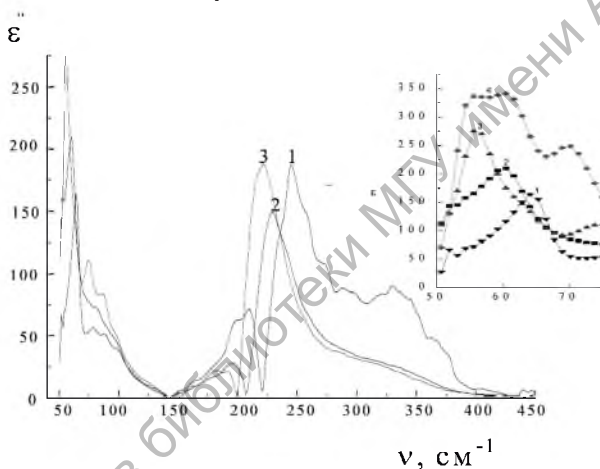


Рис. 3. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для керамик $\text{Pb}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ в зависимости от ВД/ХП:
1 – 1·1 ГПа; 2 – 3·1 ГПа; 3 – 5·1 ГПа.

На фрагменте показано смещение частоты мягкой моды для давлений:
1 – 1·ГПа; 2 – 3·ГПа; 3 – 4 ГПа; 4 – 5 ГПа

В спектральном ходе мнимой части проницаемости ϵ'' в исследуемом интервале частот наблюдается пять резонансов, частоты которых в зависимости от величины давления представлены в таблице 1.

Согласно полученным данным моды кручения с частотами ν_2 являются переторможенными и при увеличении ВД утрачивают свои резонансные свойства (рис. 3). Для мод ν_3 и ν_4 резонансный характер сохраняется для всех давлений.

Таблица 1 – Частоты колебательных мод сегнетокерамических образцов $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ в зависимости от ВДХП

Полосы частот, см^{-1}	Давление, ГПа					Мода
	0	1	2	4	5	
ν_2 (TiO_3)	320 302	322 302	323 305	324 310	328 310	$A_1(2\text{TO})$ –
ν_3 (O-Ti-O)	240 196	231 193	223 192	222 191	218 191	$E(2\text{TO})$ $A_1(1\text{LO})$
ν_4 (мягкая мода)	65	64	57	56	56 70	$E(1\text{TO})$

Смещение моды изгиба ν_3 при росте давления в сторону меньших частот обусловлено, как показали результаты уточнения структуры, увеличением степени искажения TiO_6 октаэдров, о которой можно судить по изменению углов O-Ti-O (от 139° (1 ГПа) до 114° (5 ГПа)) и расстояний Ti-O – (от 2.2236(1) Å (1 ГПа) до 2.7712(1) Å (5 ГПа)).

В процессе уточнения кристаллической структуры, проведенного методом Ритвельда [5] с помощью ППП “GSAS”, определялись параметры кристаллической решетки, объем элементарной ячейки (табл. 2), а также координаты атомов и основные межатомные расстояния (табл. 3), при этом R – фактор процесса уточнения составлял (5.5–6.0)%.

Таблица 2 – Результаты уточнения параметров кристаллической решетки и параметра деформации керамики $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$ в зависимости от ВДХП

Параметры решетки и деформации	Давление, ГПа				
	1	2	3	4	5
a , Å	4.1032(2)	4.1030(3)	4.1027(1)	4.1015(1)	4.0993(1)
a	89.742(9)	89.761(7)	89.776(6)	89.872(6)	89.874(6)
V , Å ³	69.08(1)	69.06(2)	69.01(1)	68.99(1)	68.87(2)
90° - a	0.258	0.239	0.224	0.128	0.126
d	0.0045	0.0042	0.0039	0.0022	0.0022

Увеличение ВДХП приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, а также к убыванию как относительного удлинения приведенной перовскитной ячейки (табл. 2), так и величины смещений ионов титана вдоль полярной оси (от 0.068 при 1 ГПа до 0.046 при 5 ГПа). Это в свою очередь является причиной снижения при росте давления температуры

фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик и увеличения значений диэлектрической проницаемости (рис. 4).

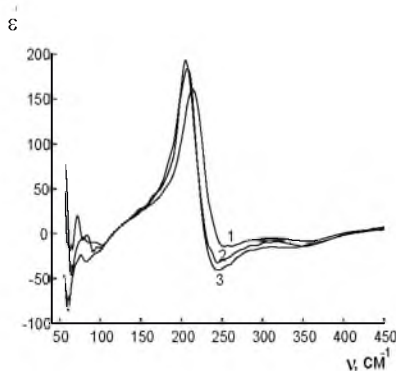


Рис. 4. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для керамик $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$ в зависимости от ВДХП: 1 – 1 ГПа; 2 – 3 ГПа; 3 – 5 ГПа

Результаты уточнения показали (табл. 3), что атомы кислорода с атомами титана образуют одну длинную связь и одну укороченную связь. Это обусловлено тем, что атом кислорода принадлежит одновременно двум октаэдрам, поэтому при образовании укороченной связи Ti-O в одном октаэдре возникает ослабленная связь в другом. Неравнозначность связей титана с кислородом характерна для O1, O2 и O3, при этом длина связи Ti-O2 больше длин связей Ti-O1 и Ti-O3 (табл. 3). При росте высокого давления происходит увеличение длин длинных связей атома титана с атомами кислорода и уменьшение укороченных связей.

Таблица 3 – Основные межатомные расстояния керамики $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$ в ромбоэдрической фазе в зависимости от ВДХП

Давление ГПа	Основные атомные расстояния, Å					
	Pb-O ₁	Pb-O ₂	Pb-O ₃	Ti/Zr-O ₁	Ti/Zr-O ₂	Ti/Zr-O ₃
1	2.0155(3)	2.0406(2)	2.1247(2)	2.2439(2) 2.1337(1)	2.3499(1) 1.9487(4)	2.2236(1) 2.0833(5)
3	2.1225(5)	2.1535(5)	2.1998(6)	2.3939(7) 1.8445(8)	2.4246(1) 1.8003(8)	2.2615(1) 1.7699(8)
4	2.1749(3)	2.2106(4)	2.3079(6)	2.5617(2) 1.7306(1)	2.6224(1) 1.6616(2)	2.4423(1) 1.7451(3)
5	2.2307(3)	2.2639(6)	2.4047(7)	2.6634(1) 1.6196(8)	2.7712(1) 1.6613(8)	2.4999(4) 1.7364(1)

Мягкая мода при комнатной температуре носит отчетливо выраженный резонансный характер и является незадемпфированной (вставка на рис. 3). Это говорит о том, что вдали от фазового перехода степень ангармоничности рассматриваемой моды невысокая и затухание сравнительно мало. С увеличением давления наблюдается снижение степени ангармоничности. Смещение мягкой моды при увеличении ВДХП в область более низких частот с 64 см^{-1} при $P = 1 \text{ ГПа}$ до 56 см^{-1} при $P = 5 \text{ ГПа}$ (табл. 1) находится в соответствии с наблюдаемой на эксперименте зависимостью от ВДХП температуры фазового перехода.

Таким образом, в ходе исследования спектров отражения керамики $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.57})\text{O}_3$ ромбоэдрической фазы в далекой ИК области получено, что мягкая мода носит отчетливо выраженный резонансный характер. Показано, что для керамических образцов, обработанных высоким давлением, существующая в сегнетоэлектрической фазе дисперсия диэлектрической проницаемости зависит от величины используемого давления. Установлено, что смещение мягкой моды при увеличении давления холодного пресования происходит в область более низких частот.

Литература:

1. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото ; пер. с англ. Л.В. Христенко. – М. : Мир, 1991. – 536 с.
2. Соболев, В.В. Расчеты оптических функций полупроводников по соотношениям Крамерса-Кронига / В.В. Соболев, С.А. Алексеева, В.И. Донецких. – Кипшинев : Штиинца, 1976. – 123 с.
3. Акимов, А.И. Исследование спектров отражения в далекой ИК-области дефектных по кислороду таллиевых ВТСП / А.И. Акимов, А.Л. Карпей, Г.К. Савчук // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 1. – С. 115–117.
4. Савчук, Г.К. ИК-спектроскопия колебаний кристаллической решетки как метод исследования динамики кристаллической решетки твердого тела / Г.К. Савчук, Н.П. Юркевич, А.Л. Карпей // Материалы международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы естественных наук и их преподавания” – 13 февраля, Могилев – 2013. – С. 422–425.
5. Акимов, А.И. Уточнение параметров кристаллической структуры титаната свинца с различной степенью дефектности по катионной и анионной подрешеткам методом Ритвельда / А.И. Акимов, Г.К. Савчук, В.А. Рубцов // Кристаллография. – 2003. – № 2, Т. 48. – С. 267–271.