

Особенности строения, диэлектрических и оптических свойств CdTiO_3

© Ю.В. Кабилов, М.Ф. Куприянов, Я. Дец*, П. Вавжала*

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Силезский университет,
PL-40-007 Катовицы, Польша

(Поступила в Редакцию 4 октября 1999 г.)

Экспериментально исследованы структура, оптические и диэлектрические свойства кристалла и керамики перовскитовой модификации CdTiO_3 . Обнаружена мультипликация ячейки вдоль трех перовскитовых осей. Определены новые возможные пространственные группы симметрии: D_{2h}^{18} и D_{2h}^{21} . Изучено влияние малых доз радиационного воздействия на структуру и свойства перовскитовых кристаллов и керамики. Из анализа интенсивностей дифракционных отражений делается вывод об увеличении антипараллельных смещений атомов Cd в ячейке в результате процессов дефектообразования.

Среди двойных оксидов ATiO_3 (A—Ba, Pb, Sr, Ca, Cd) титанат кадмия (CdTiO_3) отличается тем, что в зависимости от условий кристаллизации он обладает либо структурой типа перовскита, либо ильменитоподобной структурой [1,2]. В ряду оксидных ниобатов ANbO_3 (A—Ag, K, Na, Li) соединения AgNbO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 всегда имеют перовскитовую структуру, а LiNbO_3 — ильменитоподобную [3]. Если LiNbO_3 (а также LiTaO_3) до сих пор никакими методами дополнительной обработки не удавалось перевести в перовскитовую модификацию, то CdTiO_3 высокотемпературным отжигом переводится из ильменитоподобной структуры в перовскитовую [2]. До сих пор неизвестно, является ли такой реконструктивный фазовый переход монотропным или энантиотропным (обратимым). Низкотемпературный сегнетоэлектрический фазовый переход в CdTiO_3 перовскитовой модификации при 50–60 К впервые был описан в [4] и позднее — в [5]. Это и определило главное внимание многих исследователей к изучению структуры и физических свойств этой фазы [6–12]. Ильменитоподобная модификация CdTiO_3 все еще остается слабо изученной [13,14], хотя она подобно LiNbO_3 и LiTaO_3 может быть сегнетоэлектрической с высокой температурой Кюри. До настоящего времени слабо исследованы особенности оптических, диэлектрических и других физических свойств CdTiO_3 в широком интервале температур и частот измерительных электрических полей. Слабо изучены и особенности структурных состояний CdTiO_3 двух модификаций, их температурные изменения, а также влияние различных дефектов на проявляемые физические свойства и структуру; низкотемпературный же фазовый переход в структурном отношении не изучался никем.

В настоящей статье приводятся результаты изучения деталей кристаллического строения, а также ряда оптических и диэлектрических свойств монокристаллов CdTiO_3 перовскитовой модификации.

1. Эксперимент

Монокристаллы CdTiO_3 выращивались из растворов в расплаве смесей $\text{NaVO}_2 + \text{KVO}_2 + \text{CdTiO}_3$ Проскуряковым и Спинко. Поликристаллические образцы CdTiO_3 приготавливались из стехиометрических смесей CdO и TiO_2 по обычной технологии твердофазного синтеза. Изучение образцов CdTiO_3 методом порошковой рентгеновской дифракции показало, что ильменитоподобная модификация CdTiO_3 образуется при температурах синтеза 800–900°C. После отжига образца при 1100°C в воздухе эта фаза становится перовскитовой.

Стехиометричность кристаллов и порошка CdTiO_3 перовскитовой и ильменитовой модификаций проверена методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на EDAX-DX-95 с использованием эталонных смесей CdO и TiO_2 .

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов CdTiO_3 проводились на гониометре WBG-2 и на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение). Оптические свойства кристаллов CdTiO_3 изучены на поляризационном микроскопе МИН-8 и в Силезском университете на специальной установке, позволяющей измерять двулучепреломление и его температурные зависимости в малых областях кристалла.

Диэлектрические свойства кристаллов CdTiO_3 (температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости) измерены в интервале температур 20–310°C при частотах измерительных полей от 100 Hz до 20 kHz. Отметим, что исследования не обнаружили в поликристаллических образцах двух модификаций CdTiO_3 пьезоэлектрического и пьезоэлектрического эффектов.

2. Результаты эксперимента

2.1. Оптические исследования. Рельеф травления кристаллов очень похож на 180-градусную структуру доменов, выявляемых травлением в кристаллах BaTiO_3 ,

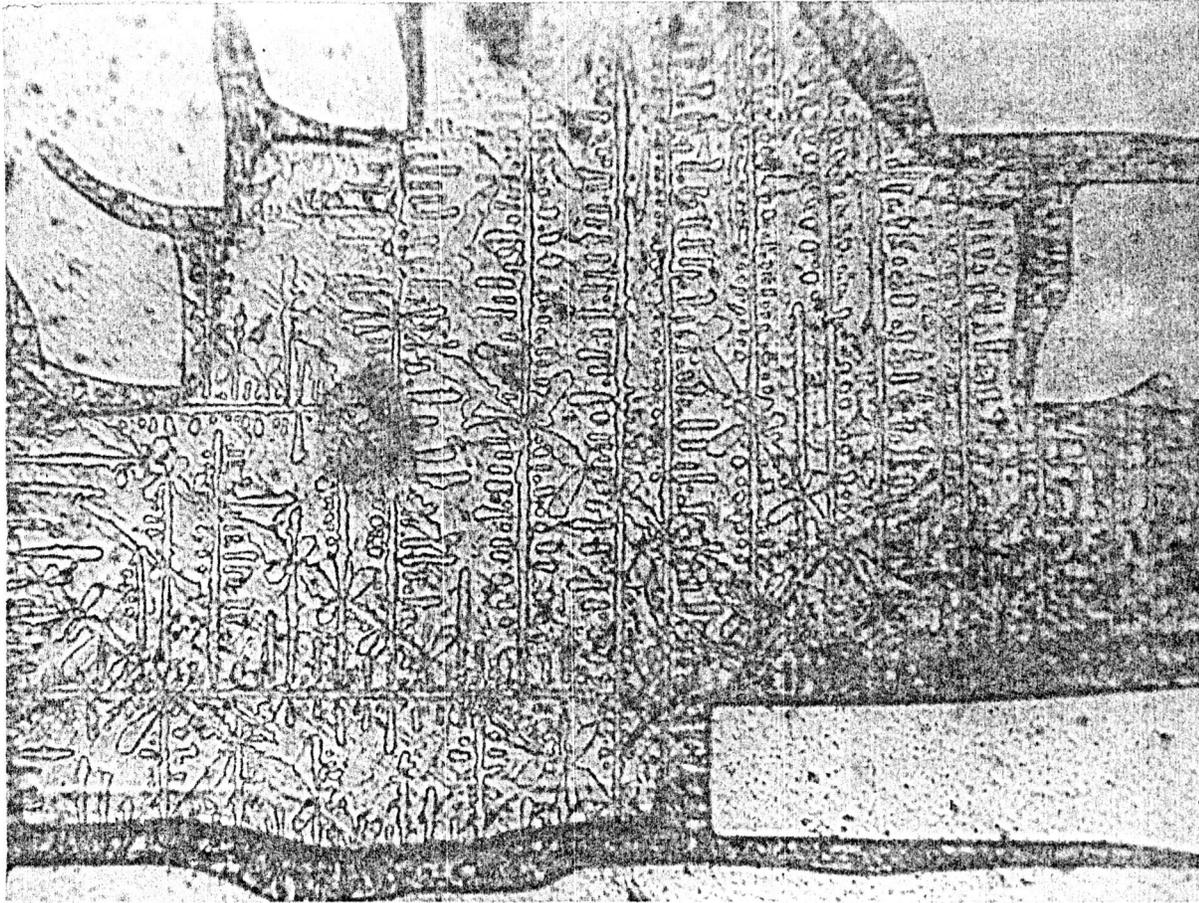


Рис. 1. Рельеф травления кристаллов CdTiO_3 .

PbTiO_3 и других перовскитовых сегнетоэлектриках. Эти мелкие ($1-2 \cdot 10^{-4}$ cm) конфигурации ориентированы в двух взаимно-перпендикулярных направлениях параллельно граням кристалла (рис. 1). Кристаллы CdTiO_3 перовскитовой модификации являются ромбическими и, следовательно, характеризуются показателями преломления n_A, n_B, n_C соответственно ориентации оптической индикатрисы. В нашем случае пластинчатые кристаллы CdTiO_3 имеют нормалью к поверхности, как правило, направление $[010]$, что позволило определить двулучепреломление $\Delta n = n_A - n_C$. Температурная зависимость двулучепреломления в кристалле CdTiO_3 показана на рис. 2. Обращает на себя внимание незначительный излом $\Delta n(T)$ при температурах $200-250^\circ\text{C}$.

2.2. Результаты структурных исследований. На первом этапе исследований кристалла CdTiO_3 методами качаний и вращения было установлено, что вдоль оси качаний (вращения) расположено кристаллографическое направление $[010]$ перовскитовой структуры. Анализ форм рефлексов показал, что кристалл не сдвойникован, но в то же время имеет развитую микроблочную структуру. В дальнейшем при изучении кристалла на дифрактометре методом раздельного сканирования кристалла (ω) и детектора (2θ) найде-

ны величины межблочных углов, которые составляют несколько угловых минут. Рентгенограммы вращения четко выявляют сверхструктурные (по отношению к перовскиту) слоевые линии, соответствующие удвоению периода $b_p = 3.803(4)$ Å перовскитовой ячейки. Индексирование разверток по Вайссенбергу нулевой, первой и второй слоевых линий позволило установить следующее. Во-первых, выявлено удвоение параметров моноклинной перовскитовой ячейки a_p и c_p , которые равны $a_p = c_p = 3.790(3)$ Å и $\beta_p = 91.0(3)$ degree. С учетом сверхструктуры истинная симметрия кристалла CdTiO_3 — ромбическая с параметрами ячейки $\mathbf{A}_0 = 2\mathbf{b}_p, \mathbf{B}_0 = 2(\mathbf{a}_p + \mathbf{c}_p), \mathbf{C}_0 = 2(\mathbf{a}_p - \mathbf{c}_p), A_0 = 7.606(4), B_0 = 10.607(5), C_0 = 10.831(5)$ Å, что соответствует в пределах точности результатам [1] и не подтверждает данные [9,10] об отсутствии мультипликации ромбической сверхструктурной ячейки по осям Y_0, Z_0 . Во-вторых, для наблюдаемых дифракционных отражений выявлены следующие закономерности: среди отражений H_0, K_0, L_0 присутствуют только те, у которых $K_0 + L_0 = 2n$; среди $0K_0L_0$ — лишь с $K_0 = 2n, L_0 = 2n$; среди H_0K_00 — с $K_0 = 2n$; для двух наблюдаемых рефлексов типа $0K_00$ — с $K_0 = 4n$. Эти закономерности отвечают неразличимым по погасаниям пространственным груп-

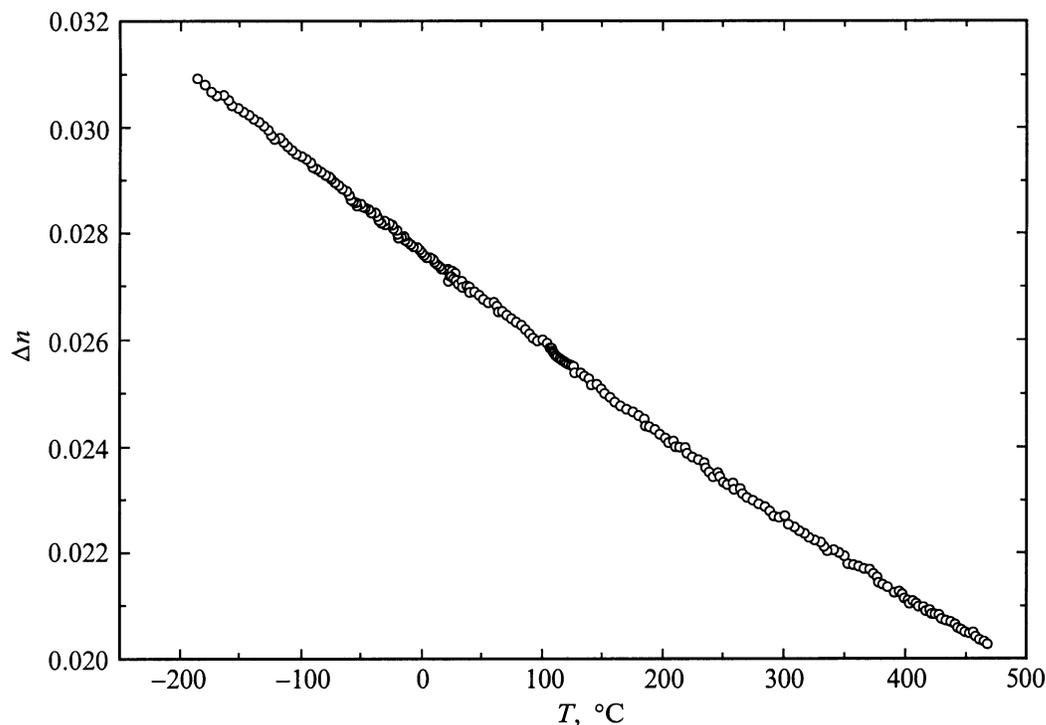


Рис. 2. Температурная зависимость двулучепреломления в кристалле CdTiO₃.

пам симметрии с базоцентрированными ромбическими ячейками $C_{2v}^{15} = Abm2$, $C_{2v}^{17} = Aba2$, $D_{2h}^{18} = Abam$, $D_{2h}^{21} = Abmm$. Предварительный анализ интенсивностей дифракционных отражений рентгеновских лучей и отсутствие явно выраженных признаков пьезоэлектрического и пироэлектрического эффектов при комнатной температуре позволяют отдать предпочтение centrosymmetric группам D_{2h}^{18} и D_{2h}^{21} , как наиболее вероятным.

Дифрактометрические исследования кристалла CdTiO₃ показывают, что интенсивности сверхструктурных отражений типа H_0^{22} увеличиваются с увеличением H_0 (от 1 до 7) и при больших векторах обратной решетки \mathbf{H} имеют такой же порядок величин, как и ряд основных (перовскитовых) отражений. Это свидетельствует о значительных антипараллельных смещениях атомов вдоль оси u перовскитовой ячейки (оси X_0 сверхструктурной ячейки).

В качестве проверки гипотезы о влиянии дефектов на структурное состояние кристаллов CdTiO₃ авторами изучено воздействие малых доз α - и γ -излучений ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) от источника Pu-239. Результаты представлены в таблице.

Обратим внимание на то, что уменьшение интенсивностей перовскитовых дифракционных отражений в результате облучения сопровождается как увеличением, так и уменьшением интенсивностей ряда сверхструктурных отражений. Это позволяет предположить, что внесение даже малых концентраций радиационных дефектов в кристалл CdTiO₃ приводит к увеличению антипараллельных смещений атомов (преимущественно атомов Cd [1]).

В результате облучения параметры перовскитовой ячейки увеличились: $a_p = 3.7774(3)$, $b_p = 3.8011(3) \text{ \AA}$; после облучения: $a_p = 3.7809(3)$, $b_p = 3.8035(3) \text{ \AA}$. Детали структурных исследований будут опубликованы в отдельной статье.

Изменение интенсивностей дифракционных отражений рентгеновских лучей кристалла CdTiO₃ в результате α - и γ -облучения

| Перовскитовые отражения | | | Сверхструктурные отражения | | |
|-------------------------|---------|---------|----------------------------|-------|-------|
| $H_0K_0L_0$ | I_0^* | I_r^* | $H_0K_0L_0$ | I_0 | I_r |
| 2 2 2 | 420 | 350 | 1 2 2 | 30 | 170 |
| 4 2 2 | 40 | 40 | 3 2 2 | 16 | 20 |
| 6 2 2 | 1060 | 1040 | 5 2 2 | 40 | 40 |
| 8 2 2 | 230 | 160 | 7 2 2 | 88 | 88 |
| 2 4 4 | 50 | 40 | 1 4 4 | 280 | 280 |
| 4 4 4 | 50 | 40 | 3 4 4 | 18 | 15 |
| 2 6 6 | 400 | 380 | 5 4 4 | 45 | 44 |
| 4 6 6 | 90 | 90 | 7 4 4 | 43 | 97 |
| 2 8 8 | 10 | 10 | 1 6 6 | 345 | 320 |
| 0 2 2 | 390 | 380 | 3 6 6 | 217 | 240 |
| 0 4 4 | 1950 | 1150 | 5 6 6 | 185 | 185 |
| 0 6 6 | 240 | 80 | 1 8 8 | 540 | 520 |
| 0 8 8 | 750 | 90 | | | |
| 2 0 0 | 770 | 500 | | | |
| 4 0 0 | 2530 | 2160 | | | |
| 6 0 0 | 620 | 500 | | | |
| 8 0 0 | 1490 | 1320 | | | |

Примечание. I_0^* и I_r^* — скорости счета до и после воздействия излучения соответственно (s^{-1}).

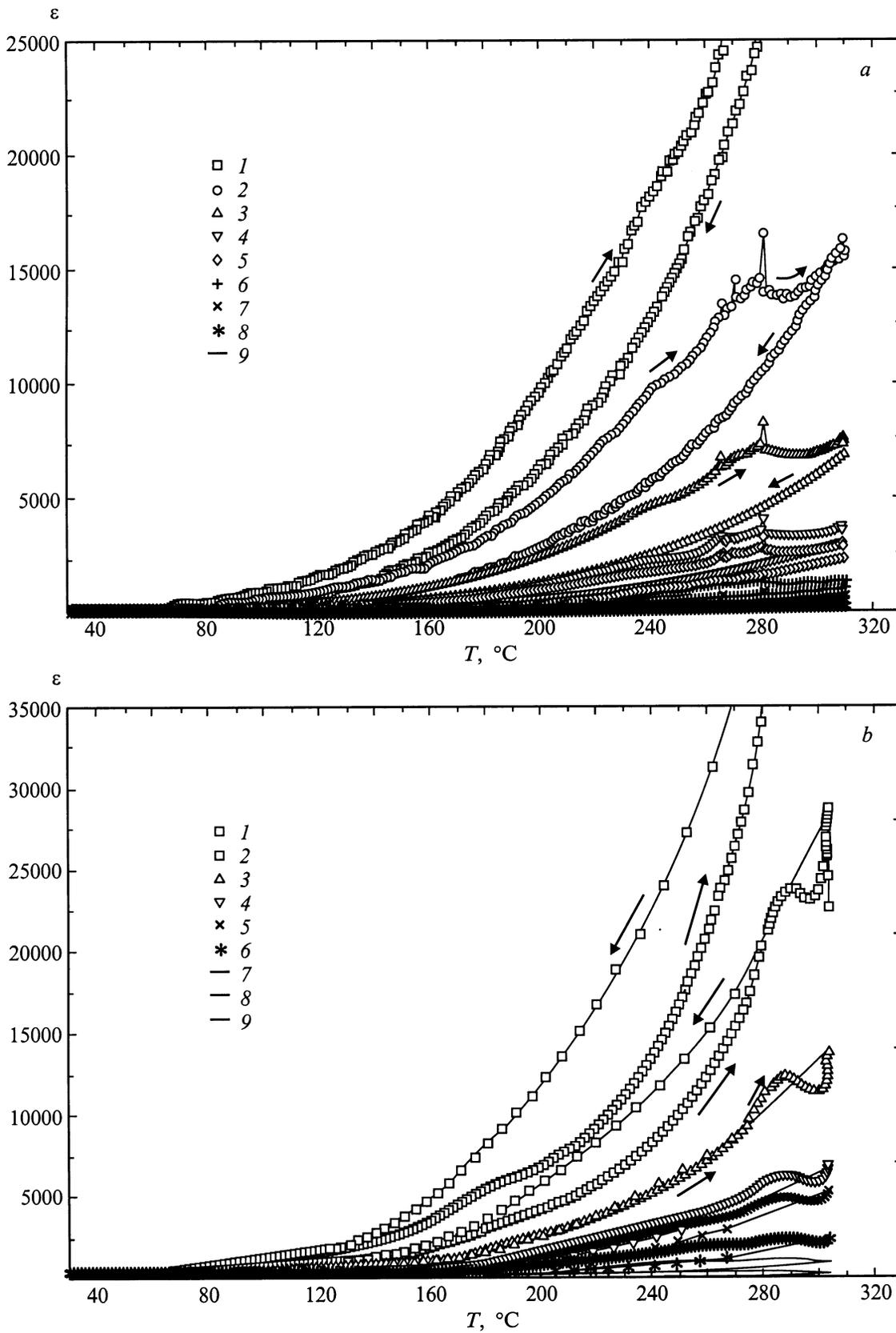


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла CdTiO₃ до (a) и после γ -облучения (b) при различных частотах f (kHz): 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.4, 4 — 0.8, 5 — 1, 6 — 2, 7 — 4, 8 — 10, 9 — 20.

3. Результаты диэлектрических исследований

Результаты диэлектрических измерений, выполненных на монокристалле CdTiO₃ перовскитовой модификации, представлены на рис. 3. Обращают на себя внимание следующие особенности температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости кристалла ϵ CdTiO₃ до и после его γ -облучения на бетатроне Б-25/30 ($E_\gamma = 23$ MeV, доза $\sim 10^3$ R).

Во-первых, для данных двух состояний кристалла характерна сильная зависимость величин ϵ от частот измерительных электрических полей, особенно в области частот от 100 Hz до 1 kHz. Сами величины ϵ оказываются достаточно большими, достигая значений порядка 20 000 в области температур 200–300°C.

Вместе с тем явно выраженных максимумов диэлектрической проницаемости в данном интервале температур не наблюдается. Слабо выраженные максимумы ϵ приблизительно при температуре 280°C присутствуют лишь в режимах нагрева кристалла. Не исключено, что эти аномалии объясняются наличием в структуре дефектов (зарядовых ловушек), которые имеют значительные релаксационные времена.

Во-вторых, кривые температурных зависимостей ϵ необлученного кристалла CdTiO₃ на относительно низких частотах после нагрева при охлаждении смещаются в область высоких температур, а после радиационного воздействия — в область низких температур. Можно предполагать, что в первом случае при высоких температурах происходит отжиг ростовых дефектов кристалла. Во втором случае в результате облучения в кристалле наряду с изменениями структуры, вызванными γ -излучением, создаются дефекты другого рода, что и определяет отмеченные особенности зависимостей $\epsilon(T)$. Выяснение причин сильной низкочастотной дисперсии представляет отдельную задачу для дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении части эксперимента Е.И. Экнадиосянц, Ю.Н. Захарову.

Список литературы

- [1] H.D. Megaw. Proc. Phys. Soc. **58**, 133 (1946).
- [2] М.Л. Шолохович, О.П. Крамаров, Б.Ф. Проскураков, Е.И. Экнадиосянц. Кристаллография **13**, 1102 (1968).
- [3] H.D. Megaw. Acta Cryst. **7**, 187 (1954).
- [4] Г.А. Смоленский. ДАН СССР **70**, 405 (1950).
- [5] T. Sugai, M. Wada. Jap. J. Appl. Phys. **18**, 1709 (1979).
- [6] Г.А. Смоленский. ДАН СССР **85**, 985 (1952).
- [7] М.А. Якубовский, В.И. Заметин, Л.М. Рабкин. Изв. вузов. Физика **1**, 150 (1978).
- [8] И.Н. Гейфман, М.Л. Шолохович, В.И. Молочаева, В.Э. Дугин. ФТТ **25**, 2506 (1983).
- [9] H.F. Kay, J.L. Miles. Acta Cryst. **10**, 213 (1957).

- [10] S. Sasaki, Ch.T. Prewitt, J.D. Bass, W.A. Schulze. Acta Cryst. **C43**, 1668 (1987).
- [11] E.J. Baran, J.L. Botto, Z. Anorg. Allg. Chem. **448**, 188 (1979).
- [12] X. Lin, R.C. Liebermann. Phys. Chem. Minerals **20**, 171 (1993).
- [13] М.Л. Шолохович, О.П. Крамаров, Б.Ф. Проскураков, Е.К. Зворыкина. Кристаллография **14**, 1021 (1969).
- [14] G.L. Catchen, S.J. Wukitch, D.M. Spaar. Phys. Rev. **B42**, 4, 1885 (1990).