

Структурные фазовые переходы CdTiO_3

© Ю.В. Кабилов, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов

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

E-mail: kupri@phys.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 30 ноября 2000 г.)

Установлено, что реконструктивный фазовый переход ильменитоподобной модификации CdTiO_3 в перовскитовую определяется размерными эффектами. Переход сопровождается уплотнением структуры и необратим при снижении температуры. Перовскитовая модификация CdTiO_3 имеет фазовые переходы типа смещения при температурах 110, 220 и 380°С. Первый из них является изоструктурным, а второй и третий связаны с поворотами кислородных октаэдров.

Наряду с хорошо известными структурными фазовыми переходами типа смещения в кислородно-октаэдрических структурах (перовскит, пироклор, калиево-вольфрамовые бронзы, ильменит и др.), которые обычно сопровождаются резкими изменениями диэлектрических, механических, оптических и других физических свойств [1], особое место занимают реконструктивные фазовые переходы [2]. Однако примеров таких фазовых переходов в сложных оксидах известно до настоящего времени немного. Среди них можно отметить: 1) фазовый переход в BaTiO_3 (кубический–гексагональный [3]); 2) фазовые переходы "пироклор–перовскит" в тонких пленках PbTiO_3 и твердых растворах типа ЦТС [4]; 3) фазовые переходы в танталате стронция-висмута (SBT) из флюоритоподобной структуры в слоистую структуру Ауривиллиуса при его приготовлении в виде тонких пленок [5]; 5) фазовый переход "ильменит–перовскит" CdTiO_3 [6].

Основная задача настоящей работы состояла в изучении реконструктивного фазового перехода CdTiO_3 из ильменитоподобной модификации в перовскитовую. С другой стороны, проведенные ранее исследования кристаллов CdTiO_3 [7] показали, что в перовскитовой фазе CdTiO_3 имеет высокотемпературные фазовые переходы типа смещения, подобные наблюдаемым в CaTiO_3 [8]. Поэтому вторая задача работы состояла в изучении структурных изменений перовскитового CdTiO_3 в широком интервале температур.

1. Эксперимент

Структурообразование ильменитоподобной фазы CdTiO_3 из оксидов титана и кадмия и реконструктивный фазовый переход "ильменит–перовскит" изучались *in situ* методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3М (CoK_α -излучение, Fe-фильтр) с использованием специальной температурной приставки. Температура в камере стабилизировалась с точностью 0.5 K с помощью ВРТ-2. Съемка дифрактограмм проводилась по методу Брэгга–Брентано сканированием детектора (1 градус в минуту). Для регистрации дифракционных картин был выбран угловой интервал

$35 < 2\Theta < 47$ градусов, содержащий характеристические дифракционные максимумы как исходных для синтеза CdTiO_3 компонентов (CdO и TiO_2), так и ильменитоподобной и перовскитовой фаз CdTiO_3 .

Стехиометрическая смесь оксидов CdO (хч) и TiO_2 (чда) в фазе рутила, приготовленная их перетиранием в спирте в течение двух часов, тестировалась методом рентгеноспектрального анализа на приборе EDAX-DX-95. Средний размер кристаллитов CdO и TiO_2 составлял порядка 0.5 микрон. Концентрации исходных и образующихся кристаллических фаз при разных температурах от 20 до 1042°С определялись по соотношениям интегральных интенсивностей соответствующих дифракционных отражений.

В дополнение к ранее проведенным исследованиям [9] в данной работе изучена электропроводность монокристалла CdTiO_3 в диапазоне температур от 20 до 300°С с использованием моста E7-8.

2. Результаты и обсуждение

Температурная зависимость концентраций смеси CdO и TiO_2 ильменитоподобной и перовскитовой фаз CdTiO_3 обнаружила, что синтез ильменитоподобной фазы начинается при температурах 600–650°С. Максимальное содержание этой фазы (80%) достигается при 850°С. При 900°С наряду с исходными для синтеза компонентами (20%) и ильменитоподобной фазой CdTiO_3 возникает перовскитовая фаза CdTiO_3 , что свидетельствует о начале реконструктивного фазового перехода. Этот фазовый переход протекает достаточно быстро и завершается при 1000°С. Отметим, что дифракционная картина перовскитовой фазы CdTiO_3 при этих температурах показывает, что ее структура не является кубической (перовскитовая ячейка — моноклинная).

Изучение реконструктивного фазового перехода CdTiO_3 из ильменитоподобной фазы в перовскитовую выявило следующее. После образования ильменитоподобной структуры CdTiO_3 значения параметров его гексагональной ячейки A_H и C_H с увеличением температуры до 850°С растут, как показано на рис. 1. Однако при более высоких температурах

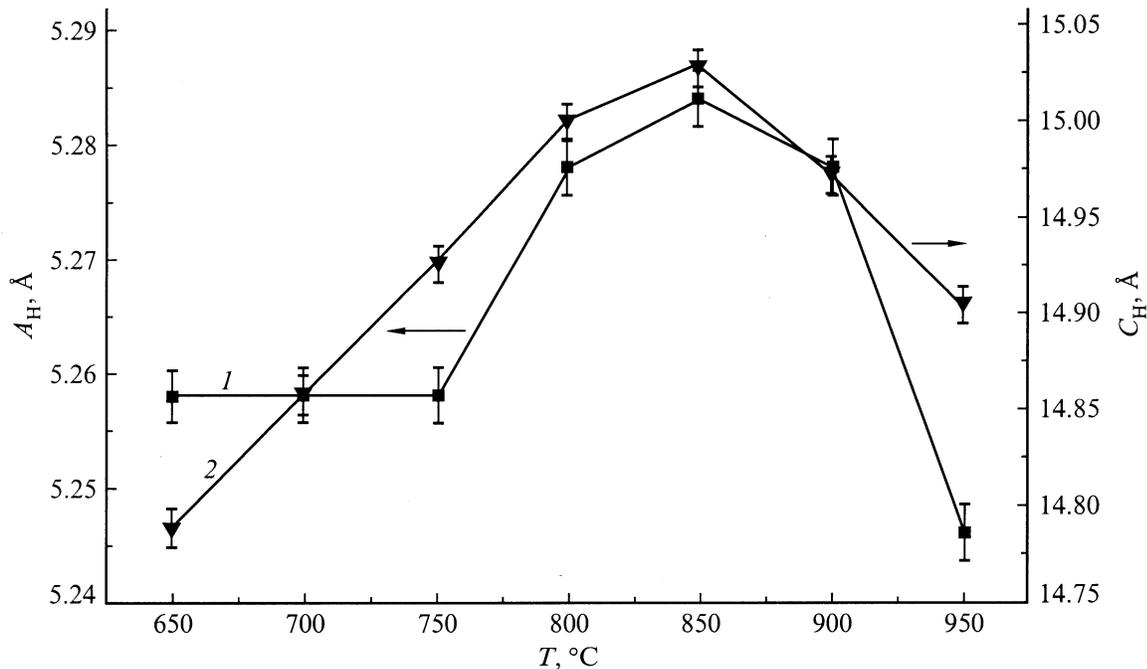


Рис. 1. Зависимость параметров A_H (1) и C_H (2) гексагональной ячейки ильменитоподобной модификации CdTiO_3 от температуры.

($850 < T < 950^\circ\text{C}$), когда происходит фазовый переход ильменитовой фазы в перовскитовую, эти параметры резко уменьшаются. Такой характер изменений A_H и C_H можно объяснить следующим образом.

Ильменитоподобная структура CdTiO_3 представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку кислородных слоев, между которыми вдоль оси Z чередуются ионы Cd , Ti и пустоты, находящиеся в кислородных октаэдрах [10]. Среднее расстояние между такими слоями определяется как $h = C_H/6$ [11]. Ильменитоподобная фаза CdTiO_3 ($A_H = 5.240$, $C_H = 14.838 \text{ \AA}$) при комнатной температуре имеет $h = 2.473 \text{ \AA}$, которое значительно превышает значения h в структурах родственных $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и в ильменитах (MgTiO_3 , FeTiO_3 , MnTiO_3 , LiNbO_3), свидетельствуя о существенной рыхлости вдоль оси Z такого CdTiO_3 . В структурах с кубической плотнейшей упаковкой (например, в структуре типа перовскита) можно рассматривать гексагональную ячейку с параметрами: $C_H = a_p + b_p + c_p$ и $A_H = c_p - b_p$; $B_H = b_p - a_p$ (a_p , b_p , c_p — параметры перовскитовой ячейки). В этой установке $h = C_H/3$.

Введем величину $k = (h - h_0)/h_0$, где h_0 соответствует расстоянию между слоями плотнейшей упаковки идеализированной структуры, состоящей только из двухвалентных ионов кислорода ($R_0 = 1.36 \text{ \AA}$), а h — вычисляется по значениям C_H для соответствующих соединений.

На рис. 2 представлена диаграмма (k, R_i) для некоторых структур типа корунда, ильменита и перовскита. R_i — есть средние ионные радиусы атомов, находящихся между слоями плотнейших упаковок. Для перовскитовых структур таковыми являются атомы типа В (Ti , Sn , Zr , Hf). В этих структурах атомы типа А находятся

в слоях плотнейшей кубической упаковки. Если в структуре типа корунда для простых оксидов между слоями гексагональной упаковки находятся атомы Al , Fe , Cr , V , то в ильменитоподобной структуре имеет место упорядоченное расположение атомов разного сорта вдоль оси Z_H . На рис. 2 для этих соединений использованы средние значения ионных радиусов этих атомов [12]. Знаком "р" обозначены перовскиты. " $\text{BaTiO}_3\text{-H}$ " — гексагональная модификация титаната бария, в слоях плотнейшей упаковки в отличие от ильменитов находятся ионы бария и кислорода.

При нормальных условиях перовскитовая фаза CdTiO_3 ($a_p = c_p = 3.790 \text{ \AA}$, $b_p = 3.803 \text{ \AA}$, $\beta_p = 91.10^\circ$) обладает более плотной структурой, чем ильменитовая ($A_H = 5.240$, $C_H = 14.838 \text{ \AA}$), коэффициенты упаковки соответственно равны 0.67 и 0.625. Как видно из рис. 2, с увеличением среднего радиуса катионов расстояния h увеличиваются, особенно в ильменитовых структурах. При этом оказывается, что $h = 2R_i + 1.41 (\text{ \AA})$.

Итак, с кристаллохимической точки зрения реконструктивный фазовый переход ильменитовой фазы CdTiO_3 в перовскитовую происходит путем внедрения ионов Cd в слои плотнейшей упаковки и соответственно их выходом из позиций между слоями. Этому соответствует уменьшение параметров C_H и A_H . При этом происходит смена типа упаковок: гексагональной на кубическую, что сопровождается, во-первых, изменением ближайшей координации атомов Cd от шестерной на двенадцатикратную, и, во-вторых, резким уменьшением h (для перовскитовой структуры CdTiO_3 $h = 2.194 \text{ \AA}$), т.е. организацией более плотной структуры. Полученный результат позволяет предполагать, что введение в

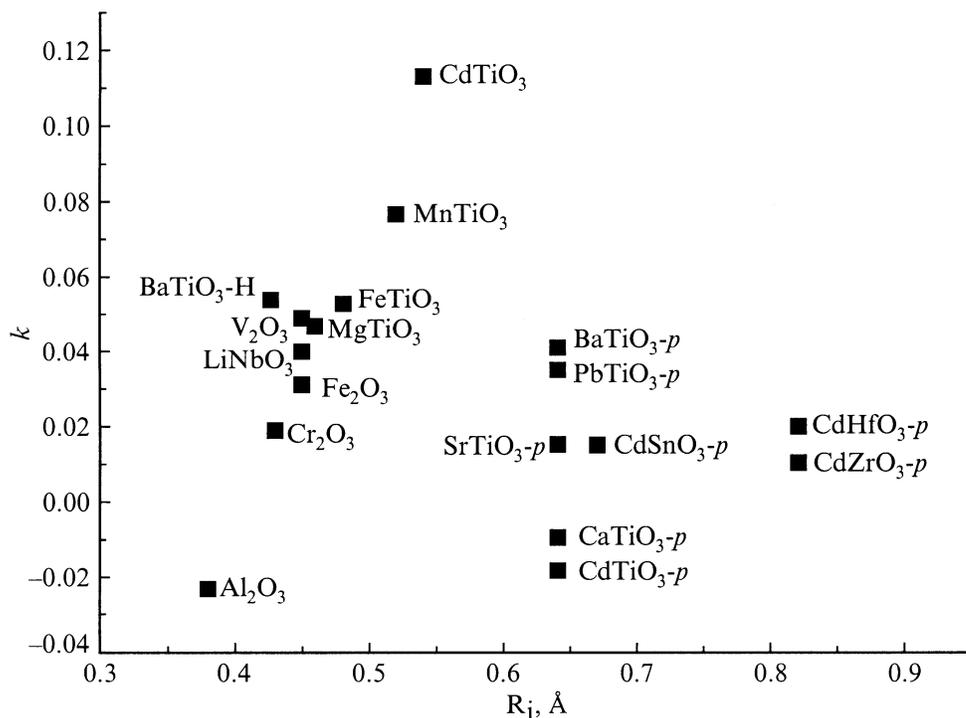


Рис. 2. Зависимости коэффициентов уплотнения "k" от эффективных ионных радиусов катионов, находящихся между слоями атомов кислорода плотнейших упаковок.

термодинамический путь синтеза CdTiO_3 внешнего давления может ограничить образование ильменитоподобной фазы. С другой стороны, синтез твердых растворов типа $\text{Cd}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ с атомами А размеров меньших, чем Cd (например, Mg, Mn и др.), может стабилизировать ильменитоподобную фазу до более высоких температур. Это может представлять интерес для создания новых высокотемпературных сегнетоэлектрических материалов, аналогичных по физическим свойствам LiNbO_3 .

Рентгеноструктурное изучение фазового перехода CdTiO_3 из образовавшейся ильменитоподобной модификации в перовскитовую показало, что при этом переходе полуширины дифракционных отражений ильменитоподобной фазы существенно уменьшаются с повышением температуры. Так, полуширины отражений 110 и 104 уменьшаются от 0.65 до 0.25 градусов в интервале $650 < T < 950^\circ\text{C}$. Это объясняется увеличением областей когерентного рассеяния (ОКР) и уменьшением структурных неоднородностей (микродеформаций) до определенного предела в процессе кристаллизации. Дальнейший рост ОКР и развитие блочной структуры CdTiO_3 при температурах выше 950°C приводят к реконструктивному фазовому переходу ильменитоподобной фазы в перовскитовую. Таким образом, наиболее вероятной физической причиной этого перехода являются размерные эффекты — рост кристаллической фазы.

На рис. 3 представлены температурные зависимости параметров перовскитовой ячейки CdTiO_3 . Точность определения параметров перовскитовой ячейки состав-

ляет 0.003 \AA . Можно видеть, что характер их изменений с увеличением температуры не является монотонным. Так, при $T_1 = 110^\circ\text{C}$ отмечается достаточно резкое увеличение $a_p = c_p$ на 0.013 \AA , b_p — на 0.011 \AA , чему соответствует скачок объема ячейки $\Delta V = +0.0019 \text{ \AA}^3$. Отметим, что в [13] установлено, что CdTiO_3 перовскитовой модификации имеет в ИК-области при 110°C сдвиг края поглощения, что охарактеризовано как фазовый переход 2-го рода. В интервале температур $220\text{--}240^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение параметра b_p и увеличение $a_p(c_p)$. Температура $T_2 = 220^\circ\text{C}$ отмечена в работе [9] как температура излома кривой двулучепреломления $\Delta n(T)$ CdTiO_3 . Кроме того, проведенные измерения электропроводности G (рис. 4) также выявляют наличие кривой логарифмической зависимости от обратной температуры при T_2 . Оценка энергии активации носителей приводит к значениям E_a : 0.751 (в интервале $20\text{--}180^\circ\text{C}$), 0.079 ($180\text{--}270^\circ\text{C}$), 0.776 eV ($270\text{--}320$) (рис. 4). При $T_3 = 380^\circ\text{C}$ наблюдается возрастание величин параметров a_p на 0.012 , а b_p на 0.005 \AA . При более высоких температурах (до 710°C) параметры ячейки изменяются монотонно.

Исследования температурных зависимостей интенсивности сверхструктурных рефлексов CdTiO_3 показали следующее. Часть рефлексов (047, 285, 481) сохраняется вплоть до температур 1042°C , а часть (081, 267, 465) исчезает при температуре около 400°C .

Это свидетельствует о том, что в области высоких температур (1042°C) имеются лишь антипараллельные

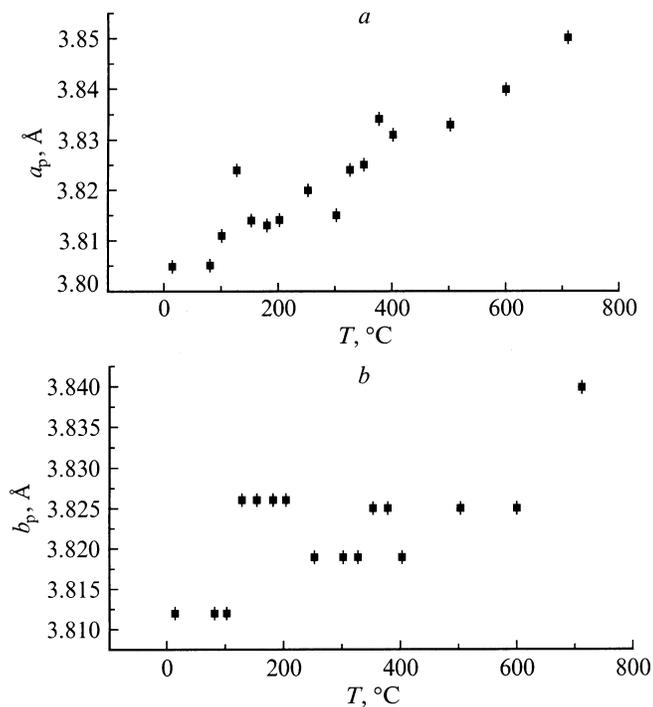


Рис. 3. Зависимость параметров перовскитовой ячейки CdTiO_3 a_p и c_p от температуры (а); зависимость параметра b_p перовскитовой ячейки от температуры (б).

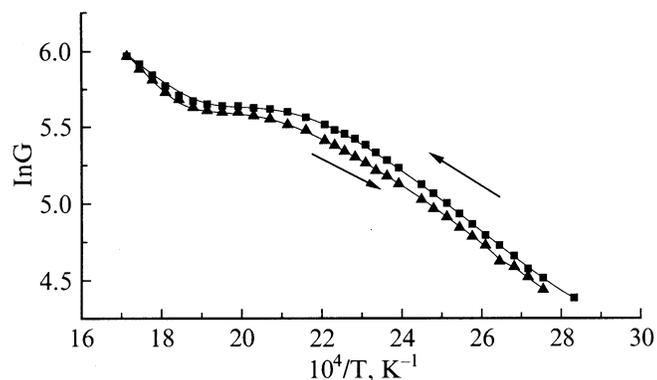


Рис. 4. Зависимость $\ln G(10^4/T)$ для монокристалла CdTiO_3 перовскитовой модификации.

смещения атомов Cd. Понижение температуры сопровождается появлением смещений атомов кислорода (при 400°C) затем (при 200°C) — поворотов кислородных октаэдров вокруг осей 4-го порядка кубической прафазы, типа описанных в [14], а также увеличением смещений атомов Cd. Эти искажения обычно связывают с конденсацией мод M_3 и R_{25} . При 110°C в CdTiO_3 наблюдается изоструктурный фазовый переход, сопровождаемый малыми искажениями октаэдров.

Заключение

Диаграмма (k, R_i) , см. рис. 2, легко может быть расширена для других кислородно-октаэдрических соединений, что позволит провести анализ устойчивости структур этих соединений в зависимости от коэффициентов уплотнения структур (k) и ионных радиусов. Полученные результаты позволяют предполагать, что реконструктивные фазовые переходы, обусловленные размерными эффектами, могут иметь место при повышенном давлении (например, фазовые переходы "ильменит–перовскит" в MnTiO_3 и других ильменитах); при получении тонких пленок на основе CdTiO_3 перовскитовой модификации ("перовскит–ильменит"); при закалке образцов CdTiO_3 от высоких температур ("перовскит–ильменит").

Авторы выражают благодарность Л.А. Резниченко за помощь в подготовке части эксперимента.

Список литературы

- [1] Ф. Иона, Дж. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1981). 555 с.
- [2] М.Дж. Бюргер. Кристаллография **16**, 6, 1084 (1971).
- [3] R.M. Gleister, H.F. Kay. Proc. Phys. Soc. **76**, pt 5, 491, 763 (1960).
- [4] F.N. Martin. Phys. Chem. Glasses. **6**, 4, 143 (1976).
- [5] J.F. Scott. Ferroelectrics Review **1**, 129 (1998).
- [6] М.Л. Шолохович, О.П. Крамаров, Б.Ф. Проскураков, Е.И. Экнадиосянц. Кристаллография **13**, 1102 (1968).
- [7] В.М. Лебедев, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов. Кристаллография **15**, 2, 377 (1970).
- [8] X. Liu, R.C. Liebermann. Phys. Chem. Minerals **20**, 171 (1993).
- [9] Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Я. Дец, П. Вавжала. ФТТ **42**, 7, 1291 (2000).
- [10] H.D. Megaw. Acta Cryst. **7**, 187 (1954).
- [11] А. Верма, П. Кришна. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. Мир, М. (1969). 276 с.
- [12] Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. Изд-во МГУ, М. (1960). 360 с.
- [13] М.А. Якубовский, В.И. Заметин, Л.Н. Рабкин. Изв. вузов. Физика **1**, 150 (1978).
- [14] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . Наука, Новосибирск (1981).