

## Структура титаната кадмия

© Н.В. Шпилевая, Ю.В. Кабилов, М.Ф. Куприянов

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

E-mail: shpilevay@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 16 февраля 2004 г.)

Методом порошковой дифракции проведена расшифровка структуры ильменитной фазы и уточнена структура перовскитовой фазы титаната кадмия. Исследовано влияние радиационных эффектов ( $\gamma$ -излучение) на структуру и свойства перовскитовой фазы. Обсуждается природа релаксации диэлектрических параметров перовскитовой фазы титаната кадмия.

Как показывают исследования двойных оксидов  $ATiO_3$  ( $A$  — Ba, Pb, Sr, Ca, Cd, Mg, Mn, Zn, Co) со структурой типа перовскита, в них допустимы достаточно широкие вариации структурных состояний и соответствующих физических свойств. Эти вариации могут быть обусловлены либо отклонением от стехиометрии  $ATiO_3$  (по заселенности позиций типа  $A$  и  $O$ ), либо образованием других (неперовскитовых) фаз, либо наличием разного вида и степеней структурного порядка различного масштаба (в масштабе элементарной ячейки, кристаллита или кристаллического блока, кристалла).

Проведенные ранее исследования показали, что в зависимости от условий кристаллизации  $CdTiO_3$  может иметь либо ильменитную [1,2], либо перовскитовую структуру [3]. Высокотемпературным отжигом осуществляется переход от ильменитной фазы к перовскитовой [4,5]. Элементарные ячейки перовскитовой фазы  $CdTiO_3$  ( $P$ ) при нормальных условиях, определенные в [6,7] и [2,8], различались. В [6,7] четырехкратная сверхструктурная по отношению к перовскитовой элементарной ячейке ромбическая ячейка характеризовалась параметрами:  $A_O = a_p + c_p$ ,  $B_O = 2b_p$ ,  $C_O = a_p - c_p$  ( $A_O = 5.348 \text{ \AA}$ ,  $B_O = 7.615 \text{ \AA}$ ,  $C_O = 5.417 \text{ \AA}$ ), где  $a_p$ ,  $b_p$  и  $c_p$  — параметры перовскитовой моноклинной подъячейки с двумя возможными пространственными группами ( $Pnma$  или  $Pc2_1n$ ). В [2,8]  $CdTiO_3$  ( $P$ ) характеризуется элементарной ромбической ячейкой с  $A_O = 2(a_p + c_p)$ ,  $B_O = 2b_p$ ,  $C_O = 2(a_p - c_p)$  ( $A_O = 10.607 \text{ \AA}$ ,  $B_O = 7.606 \text{ \AA}$ ,  $C_O = 10.831 \text{ \AA}$ ) и группами  $Stsa$  или  $Stta$ . Известно, что  $CdTiO_3$  ( $P$ ) при низких температурах переходит в сегнетоэлектрическое состояние [9,10], а в ильменитной фазе  $CdTiO_3$  ( $I$ ) подобные свойства не обнаружены. Проведенные в [8] исследования температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости кристалла  $CdTiO_3$  ( $P$ ) до и после  $\alpha$ - и  $\gamma$ -облучения обнаружили в них признаки сильной диэлектрической релаксации при температурах  $T \sim 200\text{--}300^\circ\text{C}$ . Исследования электропроводности монокристалла  $CdTiO_3$  ( $P$ ) [5] выявили ее аномалии в том же температурном интервале. Модификация  $CdTiO_3$  ( $I$ ) в структурном отношении впервые изучалась в [1].

Задачи настоящего исследования состояли в следующем.

1) Расшифровать структуру  $CdTiO_3$  ( $I$ ), которая может представлять интерес как потенциальный сегнетоэлектрический структурный аналог  $LiNbO_3$  [11].

2) Уточнить структуру  $CdTiO_3$  ( $P$ ).

3) Исследовать влияние радиационных дефектов ( $\gamma$ -излучение) на структуру и свойства  $CdTiO_3$  ( $P$ ) для проверки гипотезы о роли наноразмерных эффектов в процессе фазового перехода ильменит–перовскит в  $CdTiO_3$ .

4) Обсудить природу релаксации диэлектрических параметров  $CdTiO_3$  ( $P$ ) [8].

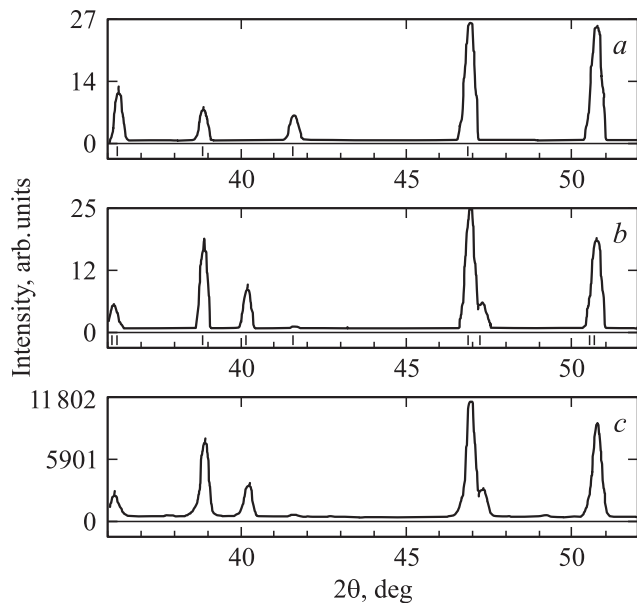
## 1. Эксперимент

Поликристаллические образцы  $CdTiO_3$  ( $I$ ) и  $CdTiO_3$  ( $P$ ) готовились из стехиометрической смеси оксидов  $CdO$  и  $TiO_2$  (фаза рутила) по обычной технологии твердофазного синтеза. Исследование образцов методом порошковой дифракции показало, что  $CdTiO_3$  ( $I$ ) образуется при температурах синтеза  $600\text{--}850^\circ\text{C}$  [12]. При обжиге  $CdTiO_3$  ( $I$ ) при  $T \geq 900^\circ\text{C}$  переходит в  $CdTiO_3$  ( $P$ ).

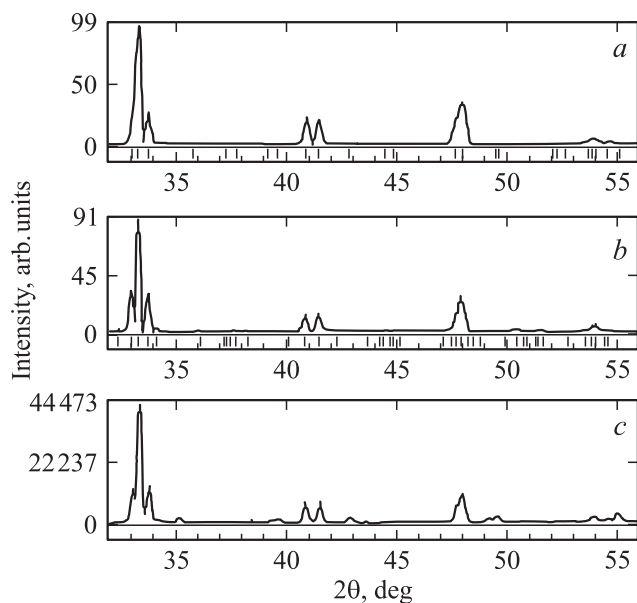
Рентгеноструктурные исследования поликристаллов  $CdTiO_3$  ( $I$ ) и  $CdTiO_3$  ( $P$ ) при нормальных условиях проведены на дифрактометре „Rigaku“ в университете г. Авейру (Португалия) в геометрии Брэгга–Брентано на  $CuK\alpha$ -излучении с использованием графитового монохроматора. Съемка велась в интервале  $16 < 2\theta < 116^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и временем набора импульсов  $t = 2 \text{ s}$ . Общее число независимых рефлексов составило 113 для  $CdTiO_3$  ( $I$ ) и 166 для  $CdTiO_3$  ( $P$ ). Дифракционные профили порошковых образцов двух фаз  $CdTiO_3$  обрабатывались с помощью компьютерной программы PowderCell 2.2.

## 2. Результаты и обсуждение

При определении структуры  $CdTiO_3$  ( $I$ ) рассматривались возможные структурные модели ромбоэдрических фаз. Элементарная ячейка  $CdTiO_3$  ( $I$ ) в гексагональной установке имеет параметры  $A_H = 5.2403 \text{ \AA}$ ,



**Рис. 1.** Фрагменты дифракционных профилей  $\text{CdTiO}_3$  (*I*). *a* — модель с пространственной группой  $R\bar{3}c$ , *b* — модель с пространственной группой  $R\bar{3}$ , *c* — экспериментальный профиль.



**Рис. 2.** Фрагменты дифракционных профилей  $\text{CdTiO}_3$  (*P*). *a* — модель  $\text{CdTiO}_3$  (*P1*), *b* — модель  $\text{CdTiO}_3$  (*P2*), *c* — экспериментальный профиль.

$C_H = 14.8380 \text{ \AA}$  [1] и содержит шесть формульных единиц. С целью определения пространственной группы симметрии для анализа были выбраны группы  $R\bar{3}c$ ,  $R\bar{3}$ ,  $R\bar{3}2$ ,  $R\bar{3}m$ , так как они имеют шести- и восемнадцатикратные правильные системы точек, что существенно уменьшает число уточняемых параметров. Для каждой из этих пространственных групп, используя кристаллохимические правила и сопоставления с родственными

структурами, мы определили возможные варианты расположения атомов в ячейке. В результате варьирования атомных параметров в достаточно широких пределах и процедуры уточнения установлено, что минимальный  $R$ -фактор ( $R_p = 14\%$ ) достигается для модели с пространственной группой  $R\bar{3}$  и параметров атомов  $x, y, z$ , приведенных в табл. 1. Там же даны длины связей  $\text{Cd-O}$  и  $\text{Ti-O}$ . На рис. 1 показаны фрагменты дифракционных картин для моделей  $\text{CdTiO}_3$  (*I*) с пространственными группами  $R\bar{3}c$ ,  $R\bar{3}$  и экспериментального профиля. Отметим, что данные [1] не представляются достоверными, так как из них следует, что длины связей  $\text{Cd-O}$  меньше длин  $\text{Ti-O}$ . Однако в ильменитной структуре ионы  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  находятся в кислородных октаэдрах. Поскольку ионный радиус  $\text{Cd}^{2+}$  больше ионного радиуса  $\text{Ti}^{4+}$ , длины связей  $\text{Cd-O}$  должны быть больше  $\text{Ti-O}$ , как нами и определено экспериментально.

При обработке экспериментального профиля  $\text{CdTiO}_3$  (*P*) (рис. 2, *c*) рассмотрены варианты элементарных ячеек, определенных в [6,7] и [2,8], ромбических пространственных групп и позиционных атомных параметров. Установлено, что исследуемый порошковый  $\text{CdTiO}_3$  (*P*) является двухфазным и состоит из  $\text{CdTiO}_3$  (*P1*) с параметрами ячейки, близкими к приведенным в [6,7], и  $\text{CdTiO}_3$  (*P2*) с параметрами ячейки, близкими к полученным в [2,8]. Минимальному  $R_p$ -фактору соответствует состав образца с 22.4% фазы *P1* и 77.6% фазы *P2* с атомными параметрами, приведенными в табл. 2.

Точность определяемых параметров составляла для позиционных параметров  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ , для тепловых параметров  $\pm 0.1 \text{ \AA}^2$ . На рис. 2 показаны фрагменты дифракционных профилей  $\text{CdTiO}_3$  (*P1*),  $\text{CdTiO}_3$  (*P2*) и экспериментального профиля.

Поликристаллический образец  $\text{CdTiO}_3$  (*P*) подвергался радиационному воздействию с дозой  $10^7 \text{ R}$  (использовалось тормозное  $\gamma$ -излучение электронов с энергией

**Таблица 1.** Атомные параметры и длины межатомных связей  $\text{Cd-O}$ ,  $\text{Ti-O}$  в  $\text{CdTiO}_3$  (*I*) ( $x, y, z$  даны в долях перовскитовой ячейки)

Атом	$x$	$y$	$z$	$B, \text{ \AA}^2$
Cd	0.000	0.000	0.346	1.6
Ti	0.000	0.000	0.150	1.0
O	0.333	0.050	0.237	1.1

Атом 1	Атом 2	$\text{Cd-O, Ti-O, \AA}$
Cd	O(1)	2.269
Cd	O(2)	2.483
Ti	O(1)	1.804
Ti	O(2)	2.068

Примечание. Атомы Cd и атомы Ti находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода и имеют с ними связи разной длины:  $\text{Cd-O}(1)$  и  $\text{Cd-O}(2)$ ,  $\text{Ti-O}(1)$  и  $\text{Ti-O}(2)$ .  $B$  — тепловые параметры атомов.

Таблица 2. Атомные параметры и длины межатомных связей Cd–O, Ti–O в CdTiO<sub>3</sub> (P1 и P2)

CdTiO <sub>3</sub> (P1) (пространственная группа <i>Pnma</i> )					CdTiO <sub>3</sub> (P2) (пространственная группа <i>Cmca</i> )				
$A_0 = 5.348 \text{ \AA}$		$a_p = c_p = 3.806 \text{ \AA}$			$A_0 = 10.607 \text{ \AA}$		$a_p = c_p = 3.790 \text{ \AA}$		
$B_0 = 7.615 \text{ \AA}$		$b_p = 3.807 \text{ \AA}$			$B_0 = 7.606 \text{ \AA}$		$b_p = 3.803 \text{ \AA}$		
$C_0 = 5.417 \text{ \AA}$		$\beta_p = 90.73^\circ$			$C_0 = 10.831 \text{ \AA}$		$\beta_p = 91.0(3)^\circ$		
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> , $\text{\AA}^2$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> , $\text{\AA}^2$
Cd	0.020	0.250	0.022	2.0	Cd1	0.250	0.251	0.250	4.0
Ti	0.500	0.000	0.000	1.2	Cd2	0.000	0.248	0.010	4.0
O1	0.255	0.030	0.253	1.4	Ti1	0.270	0.000	0.000	1.1
O2	0.520	0.250	0.015	1.4	Ti2	0.000	0.510	0.240	1.1
					O1	0.250	0.250	0.000	1.4
					O2	0.000	0.720	0.220	1.4
					O3	0.121	0.070	0.124	1.4
					O4	0.127	0.550	0.123	1.4
Атом 1	Атом 2	Cd–O, Ti–O, $\text{\AA}$			Атом 1	Атом 2	Cd–O, Ti–O, $\text{\AA}$		
Cd	O1	2.687			Cd1	O1	2.710		
Cd	O2	2.654			Cd1	O2	2.652		
Ti	O1	1.895			Cd1	O3	2.339		
Ti	O2	1.906			Cd1	O4	2.432		
					Cd2	O4	2.432		
					Ti1	O1	1.904		
					Ti1	O3	1.969		
					Ti1	O4	1.934		
					Ti2	O2	1.904		
					Ti2	O4	1.934		

$\sim 20 \text{ MeV}$  на микротроне СТ), что привело: 1) к увеличению параметров моноклинной подъячейки (при комнатной температуре)  $a_p = c_p$  (от 3.8015 до 3.8107  $\text{\AA}$ ),  $b_p$  (от 3.8212 до 3.8256  $\text{\AA}$ ) и уменьшению угла моноклинности  $\beta_p$  (от 91.22 до 91.09°); 2) к появлению новых рефлексов, которые отвечают кубической фазе с  $a_k = 3.850 \text{ \AA}$ ; 3) к исчезновению некоторых сверхструктурных отражений (в частности, с  $d = 1.5217 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, в нашем эксперименте не удалось индуцировать облучением фазовый переход из CdTiO<sub>3</sub> (P) в CdTiO<sub>3</sub> (I), как это предполагалось в [8]. Видно, что воздействие данной дозы  $\gamma$ -излучения приводит к увеличению линейных параметров ячейки CdTiO<sub>3</sub> (P) и частичному нарушению дальнего порядка (исчезновению ряда сверхструктурных отражений) вследствие возникновения дефектов. Отжиг образца в течение 2 h при  $T = 700^\circ\text{C}$  привел к уменьшению параметров  $a_p$ ,  $c_p$  и  $b_p$ .

Измеренные длины межатомных связей металл-кислород в CdTiO<sub>3</sub> (I) (табл. 1) заметно различаются, хотя и атомы Cd, и атомы Ti находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Если различия длин Cd–O и Ti–O связаны с различиями ионных радиусов Cd<sup>2+</sup> и Ti<sup>4+</sup>, то наличие двух разных длин для Cd–O и Ti–O можно объяснить сильной деформацией кислородных слоев плотнейшей гексагональной упаковки — выходом

части ионов кислорода из слоев упаковки. Этому может соответствовать относительно низкая температура фазового превращения CdTiO<sub>3</sub> (I) в CdTiO<sub>3</sub> (P) (со сменной гексагональной упаковки слоев на кубическую), где ионы Cd находятся в слоях плотнейшей упаковки с большим координационным числом (равным 12) и длины Cd–O заметно увеличены (табл. 2).

Как в ильменитной фазе CdTiO<sub>3</sub> (I), так и в перовскитовых фазах CdTiO<sub>3</sub> (P1) и CdTiO<sub>3</sub> (P2) отмечаются относительно большие значения дефектов Дебая–Валлера у более тяжелых атомов Cd. Это может свидетельствовать о заметных вкладах в указанные параметры кроме теплового движения статических неупорядоченных смещений таких атомов.

Анализ длин межатомных связей CdTiO<sub>3</sub> (P1) и CdTiO<sub>3</sub> (P2) показывает, что если в CdTiO<sub>3</sub> (P1) длины связей Cd–O слабо различаются (табл. 2), то в CdTiO<sub>3</sub> (P2) их различия более существенны и достигают величин порядка 0.3–0.4  $\text{\AA}$ .

Ранее обнаруженные эффекты релаксации диэлектрической проницаемости (подобные наблюдаемым в [13]) можно объяснить релаксацией пространственных зарядов, обусловленных дефектами структуры.

Авторы выражают благодарность М. Авдееву за помощь в проведении эксперимента.

## Список литературы

- [1] E. Posnjak, T.F.W. Barth. *Z. Kristallogr.* **88**, 1971 (1934).
- [2] H.D. Megaw. *Proc. Phys. Soc.* **58**, 328, 133 (1946).
- [3] W.H. Zachariasen. *Math. Naturvid. Klasse* **1**, 165 (1928).
- [4] М.Л. Шолохович, О.П. Крамаров, Б.Ф. Проскуряков, Е.И. Экнадиосянц. *Кристаллография* **13**, 1102 (1968).
- [5] Ю.В. Кабиров, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов. *ФТТ* **43**, 10, 1890 (2001).
- [6] H.F. Kay, J.L. Miles. *Acta Cryst.* **10**, 213 (1957).
- [7] S. Sasaki, Ch.T. Prewitt, J.L. Bass, W.A. Schulze. *Acta Cryst.* **43**, 1668 (1987).
- [8] Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Я. Дец, П. Вавжала. *ФТТ* **42**, 7, 1291 (2000).
- [9] Г.А. Смоленский. *ДАН СССР* **70**, 405 (1950).
- [10] H.Y. Sun, T. Nakamura, Y.J. Sun, Y. Inaguma, M. Iton. *Ferroelectrics* **217**, 137 (1998).
- [11] B.T. Matthias, J.R. Remeika. *Phys. Rev.* **76**, 12, 1886 (1949).
- [12] Ю.В. Кабиров, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов. *ЖСХ* **42**, 5, 972 (2001).
- [13] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, M. Magliane. *Phys. Rev. B* **49**, 12, 7868 (1994).