

05

Влияние интенсивной пластической деформации на структуру титанатов бария, свинца и кадмия

© Н.В. Пруцакова, Ю.В. Кабилов, Е.В. Чебанова,
Ю.А. Куприна, М.Ф. Куприянов

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: shpilevay@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 апреля 2005 г.

Методом интенсивной пластической деформации (ИПД) осуществлен перевод тетрагональной фазы BaTiO_3 в кубическую фазу. В PbTiO_3 после ИПД наблюдается тенденция к такому переходу. В CdTiO_3 ИПД-воздействием индуцируется переход из перовскитовой фазы в ильменитную.

Разносторонние исследования сегнетоэлектрических оксидов с перовскитового типа структурами показывают, что формирование и стабилизация их строения и соответствующих свойств сильно зависят от многих внутренних и внешних факторов. В частности, в последние годы уделяется повышенное внимание изучению наноразмерных эффектов в классических сегнетоэлектриках BaTiO_3 и PbTiO_3 [1–5]. Считается надежно установленным, что переход к наноразмерным состояниям этих перовскитов приводит к подавлению сегнетоэлектрических свойств, подобно тому, как это происходит при наличии в структурах разного рода дефектов [6–8].

Как известно, на ранних стадиях кристаллизации при переходе от нанокристаллических состояний (масштаба 1–20 нм) к макрокристаллическим (масштаба 20–100 нм и выше) кубическая (наноразмерная) фаза BaTiO_3 превращается в тетрагональную [9]. PbTiO_3 при кристаллизации из аморфной фазы при низких температурах обжига образуется в пироклорной фазе [10], которая при более высоких температурах переходит в перовскитовую. CdTiO_3 при низких температурах синтеза образуется в ильменитной фазе [11,12]. Перовскитная фаза CdTiO_3 формируется из ильменитной лишь при температурах выше 850°C.

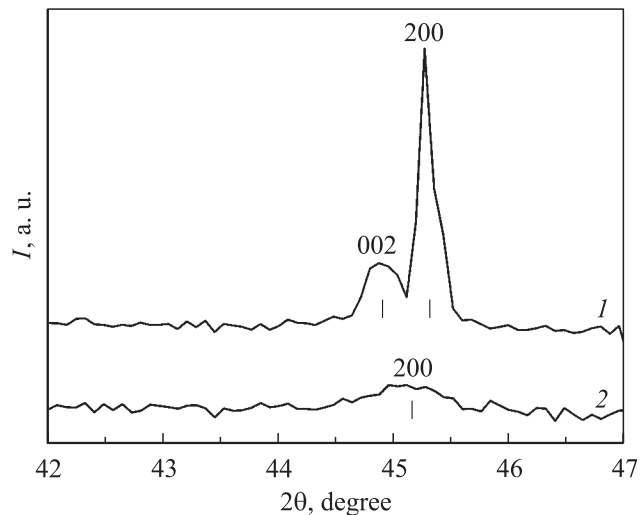


Рис. 1. Дифракционные профили BaTiO_3 до (1) и после (2) воздействия ИПД (4 оборота).

В настоящее время применяются разные способы создания наноструктур [13]. В [14] детально описан метод и результаты применения ИПД для создания наноматериалов.

В данной работе приведены результаты рентгеноструктурных исследований изменений структурных состояний поликристаллических BaTiO_3 , PbTiO_3 и CdTiO_3 после ИПД.

В качестве исходных для исследований использовались поликристаллические образцы BaTiO_3 , PbTiO_3 и CdTiO_3 со стабилизированными перовскитовыми структурами, отвечающими макрокристаллическим состояниям.

Метод ИПД реализован на установке ИПД-70М по схеме, описанной в [14]. При внешнем давлении на образец 0.5 GPa производилось 2 и 4 оборота пуансона последовательно для создания сдвиговых деформаций. Рентгенографическое изучение BaTiO_3 , PbTiO_3 и CdTiO_3 проведено как на стартовых образцах, так и после разных воздействий ИПД на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с компьютерной регистрацией дифракционных профилей.

Структурные параметры BaTiO_3 , PbTiO_3 и CdTiO_3 до и после ИПД

Образец	Число оборотов ИПД	Параметры перовскитовых ячеек			Объемы ячеек, Å^3	Полуширины дифракционных отражений	
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$			$V_{002}, ^\circ$	$V_{200}, ^\circ$
BaTiO_3	0	4.000(1)	4.034	64.54	0.37(5)	0.29	
	2	4.006	4.020	64.50	$\sum = 0.86^*$		
	4	4.016	4.016	64.77	0.69		
PbTiO_3	0	3.896	4.146	62.93	0.24	0.23	
	2	3.897	4.147	62.98	0.79	0.55	
	4	3.903	4.143	63.11	1.00	0.45	
CdTiO ₃	Число оборотов ИПД	Параметры перовскитовых ячеек			Объемы ячеек, Å^3	Полуширины дифракционных отражений	
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$		$V_{200}, ^\circ$	$V_{020}, ^\circ$
CdTiO ₃	0	3.815	3.828	91.3	55.69	0.29	0.22
	2	3.805	3.818	91.2	55.26	0.30	0.34
	4	3.804	3.816	91.3	55.23	0.30	0.30

Примечание. * — приведена суммарная полуширина рефлексов 002 и 200, которые слабо разрешимы.

Основные результаты исследований представлены в таблице.

Можно видеть (рис. 1), что действие ИПД на BaTiO_3 приводит к его превращению из тетрагональной фазы в кубическую. При этом объем ячейки незначительно увеличивается, как это и наблюдалось ранее при измельчении кристаллитов [9].

Таким образом, воздействия ИПД на BaTiO_3 оказывается достаточно для перевода его в нанокристаллическое состояние. Косвенно об этом свидетельствует и резкое увеличение полуширин рефлексов. К сожалению, качество дифракционных профилей в нашем эксперименте не дало возможности четко отделить эффект уменьшения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) от эффекта неоднородных микродеформаций, который в результате ИПД может быть существенным.

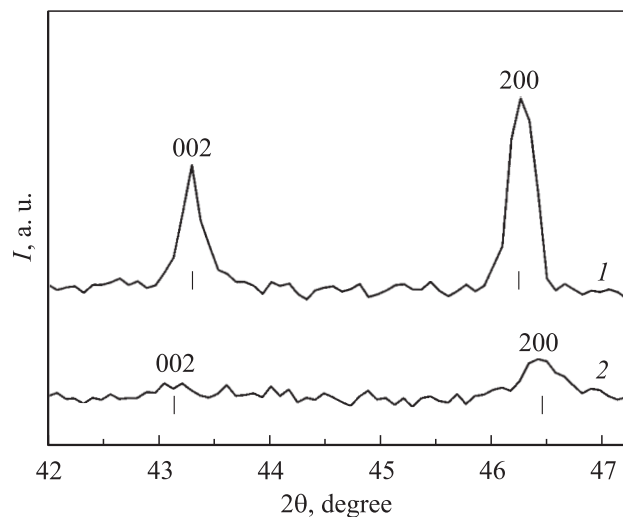


Рис. 2. Дифракционные профили RbTiO_3 до (1) и после (2) воздействия ИПД (4 оборота).

Воздействие ИПД на RbTiO_3 (рис. 2) оказалось слабо эффективным. Параметры решетки изменяются незначительно, хотя и их изменения все-таки отражают тенденцию перехода к нанокристаллическому состоянию — после ИПД объем ячейки увеличивается, а степень тетрагональной деформации ($c/a - 1$) уменьшается.

Сравнение эффектов ИПД на BaTiO_3 и RbTiO_3 показывает, что RbTiO_3 является более стабильным сегнетоэлектриком, чем BaTiO_3 . Это, вероятнее всего, связано с большей величиной спонтанной поляризации у RbTiO_3 .

Отличительной особенностью воздействия ИПД на CdTiO_3 является уменьшение объема моноклинной перовскитовой ячейки. При этом на рентгенограмме CdTiO_3 после ИПД (рис. 3) наряду с рефлексами перовскитовой фазы появляются рефлексы ильменитной фазы на углах 2θ , равных 20.30° и 31.36° . Ранее изучение влияния радиационного воздействия дозой 10^7 Р на структурное состояние кристаллического и поликристаллического CdTiO_3 перовскитовой модификации [15,16]

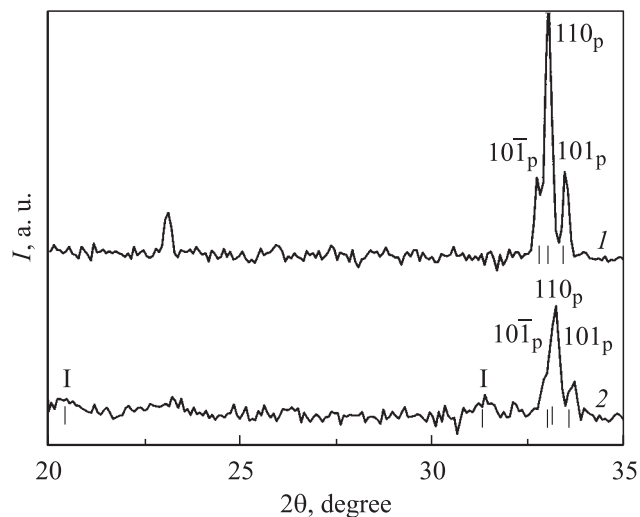


Рис. 3. Дифракционные профили CdTiO_3 до (1) и после (2) воздействия ИПД (4 оборота).

показало, что внесение в структуру радиационных дефектов приводит лишь к увеличению периодов перовскитовой ячейки.

Таким образом, нами впервые зафиксирована обратимость реконструктивного фазового перехода ильменит–перовскит в CdTiO_3 : воздействие ИПД привело к частичному превращению структуры типа перовскита в более рыхлую структуру типа ильменита.

Уменьшение объема перовскитовой ячейки CdTiO_3 в отличие от увеличения объемов ячеек BaTiO_3 и PbTiO_3 после ИПД может быть связано с особенностями их состояний. С одной стороны, воздействие ИПД на BaTiO_3 и PbTiO_3 осуществляется в их сегнетоэлектрических состояниях, а на CdTiO_3 — в параэлектрическом. С другой стороны, уменьшение объема перовскитовой ячейки CdTiO_3 после ИПД можно объяснить тем, что возникающая ильменитовая структура (более рыхлая, чем перовскитовая) компенсирует возможное разрыхление перовскитовой структуры, как это имеет место в BaTiO_3 и PbTiO_3 .

Работа поддержана РФФИ (грант № 04–03–32039а).

Список литературы

- [1] *O'Brien S., Brus L., Murray B.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 12 085–12 086.
- [2] *Chattopadhyay S., Ayub P., Palkar V.* et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 8. P. 13177–13183.
- [3] *Ayub P., Palkar V., Chattopadhyay S.* et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. N 9. P. 6135–6138.
- [4] *Jiang B., Bursill L.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. N 14. P. 9978–9982.
- [5] *Böttcher R., Klimm C., Michel D.* et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 3. P. 2085–2095.
- [6] *Hilczner B.* // Mater. Sci. 1976. Pt II. V. 1–2. P. 3–12.
- [7] *Бородин В.З., Гах С.Г., Бабанских В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1983. Т. 47. № 4. С. 762–764.
- [8] *Hauser O., Shank M.* // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 18. P. 547–555.
- [9] *Кофанова Н.Б., Куприна Ю.А., Куприянов М.Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 2002. Т. 66. № 6. С. 839–841.
- [10] *Martin F.W.* // Physics and Chemistry of Glasses. 1965. V. 6. N 4. P. 143–146.
- [11] *Megaw H.D.* // Proc. Phys. Sol. 1946. V. 52. Pt II. N 326. P. 133–152.
- [12] *Кабилов Ю.В., Кульбужев Б.С., Куприянов М.Ф.* // ЖСХ. 2001. Т. 42. № 5. С. 972–976.
- [13] *Гусев А.К., Ремпель А.А.* // Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. 224 с.
- [14] *Валиев Р.З., Александров И.В.* // Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
- [15] *Кабилов Ю.В., Куприянов М.Ф., Дец Я., Вавжала П.* // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 3. С. 1291–1295.
- [16] *Шпилевая Н.В., Кабилов Ю.В., Куприянов М.Ф.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 9. С. 1682–1685.