

Чебанова Елена Владимировна
Chebanova Elena Vladimirovna
Доцент кафедры физики
Associate Professor of Physics Department
Ростовский государственный строительный университет
Rostov State Building University
E-Mail: starphish@yandex.ru

Кабиров Юрий Вагизович
Kabirov Yuri Vagizovich
Leading Engineer of Nanotechnologies Department
Ведущий инженер кафедры нанотехнологий
Южный федеральный университет
South Federal University
E-Mail: salvator62@mail.ru

Куприянов Михаил Федотович
Kupriyanov Michael Fedotovitch
Профессор кафедры нанотехнологий
Professor of Nanotechnologies Department
kupri@phys.rsu.ru
Южный федеральный университет
South Federal University
Физика конденсированного состояния – 01.04.07

Особенности неоднородных структурных состояний BaTiO₃ и PbTiO₃

Peculiarities of heterogeneous structural BaTiO₃ and PbTiO₃ states

Аннотация: Проведено изучение закономерностей формирования перовскитовых тетрагональных фаз BaTiO₃ и PbTiO₃ при их синтезе и структурных изменений после интенсивного механического воздействия. Установлено, что в результате температурного синтеза: BaTiO₃ при комнатной температуре является кубическим; а PbTiO₃ характеризуется близкими тетрагональными фазами с разными величинами спонтанной деформации отдельных кристаллитов. Интенсивное механическое воздействие на стабилизированные структуры BaTiO₃ и PbTiO₃ приводит к неоднородным структурным состояниям.

The Abstract: Principles of perovskite tetragonal phases formation at BaTiO₃ and PbTiO₃ syntheses and structural changes after mechanical stress on these structures are investigated experimentally. It is shown that temperature synthesis yields cubic perovskite phase of BaTiO₃ and a large quantity of similar tetragonal PbTiO₃ phases with different room temperature spontaneous strain in single crystallites. Mechanical stress on the stabilized structures of BaTiO₃ and PbTiO₃ result in heterogeneous structural states.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, перовскиты, неоднородные структурные состояния, наноструктурные материалы, интенсивное механическое воздействие, титанат бария, титанат свинца.

Keywords: Ferroelectrics, perovskite, heterogeneous structural states, nanostructural materials, intensive mechanical stress, barium titanate, lead titanate.

Введение

Со времени начала исследований сегнетоэлектрических кристаллов проблеме дефектов в них уделялось пристальное внимание. Многочисленными исследованиями было установлено, что радиационное воздействие разного вида при определенных дозах радиации приводит к структурным изменениям и к подавлению сегнетоэлектрических свойств. Наиболее чувствительной к дефектам характеристикой является спонтанная поляризация. Поэтому с увеличением концентраций тех или иных дефектов снижаются температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов, фазовые переходы размываются, коэрцитивные поля возрастают и т.д.

К настоящему времени наиболее полно изучены наноструктурные эффекты в классических сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита, в первую очередь, в BaTiO_3 и PbTiO_3 . Считается надежно установленным, что в нанокристаллическом состоянии сегнетоэлектрические материалы характеризуются пониженными температурами сегнетоэлектрических фазовых переходов и, в ряде случаев, реконструктивными изменениями структур. Вопросам влияния размеров частиц на сегнетоэлектрические состояния в перовскитах уделяется постоянное внимание (например, [6]).

Анализ изменений структур оксидных нанокристаллических материалов показывает, что при уменьшении размеров кристаллических частиц высокодисперсных порошков, мелкокристаллической керамики и толщин сверхтонких пленок (<100 нм) наблюдается увеличение параметров решетки, повышение симметрии, а в ряде случаев – и реконструктивные фазовые переходы.

Ранее в [1] нами по данным разных авторов проведено сравнение особенностей изменений структуры BaTiO_3 в зависимости от размеров кристаллитов [3], от температур отжига [4], от температуры [7], от доз облучения нейтронами [5] и обсуждено соотношение ролей в наблюдаемых эффектах нанокристаллическости и дефектов структуры BaTiO_3 . Анализ свидетельствует о практической неразличимости эффектов нанокристаллическости и влияния дефектов.

Целью настоящей работы было изучение влияния, с одной стороны, условий приготовления на структурные состояния поликристаллических BaTiO_3 и PbTiO_3 при их синтезе. С другой стороны, представляло интерес изучение влияния интенсивного механического воздействия (ИМВ) [2] при комнатной температуре на стабилизированные структуры BaTiO_3 и PbTiO_3 , приводящего к наноструктурным состояниям и/или к созданию дефектов разного рода.

Эксперимент

Гель-смесь для синтеза образцов BaTiO_3 готовилась из раствора нитрата бария

$(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$ и гидроксида титана ($\alpha\text{-TiO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) с его высушиванием при 120°C . Синтез BaTiO_3 проводился последовательными отжигами в течение 1 часа при температурах $450 \leq T_{\text{отж}} \leq 1200^\circ\text{C}$. Синтез PbTiO_3 проводился отжигами заготовок как из чистой стехиометрической смеси PbO и TiO_2 , так и с модифицирующей добавкой NaCl в количестве 1 вес. % от смеси при $500 \leq T_{\text{отж}} \leq 900^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Образцы BaTiO_3 и PbTiO_3 со стабилизированной отжигами при высоких температурах перовскитовой структурой подвергались интенсивной

механической обработке в установке, типа описанной в [2], при внешнем давлении на образец 0.5 ГПа с полными оборотами давящего стержня (пуансона). Рентгендифракционные профили измерялись для исходного образца и для двух образцов после двух и четырех таких оборотов, соответственно.

Очевидно, что кратным числам равномерных оборотов при одинаковых давлениях соответствуют кратные порции затраченной энергии на совершение работы по механическому измельчению кристаллитов и/или их пластической деформации.

Рентгеноструктурные исследования образцов проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α - излучение) с компьютерной записью дифракционных профилей (шаг сканирования – 0.08° , время набора импульсов в каждой точке $\tau = 2$ с, интервал дифракционных углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$). Обработка данных велась с помощью программы PowderCell. Уточнялись типы кристаллических структур, их симметрия, параметры ячеек, позиционные атомные параметры. Результаты уточнения оценивались по величинам профильных факторов недостоверности (R_p , %).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены структурные параметры перовскитовых фаз BaTiO_3 и PbTiO_3 , образующихся после отжига при разных температурах.

Можно видеть, что низкотемпературный отжиг BaTiO_3 (до 650°C) гель-смеси приводит к образованию кубической фазы. Причем с повышением температуры отжига при комнатной температуре уменьшается параметр a ячейки. Отжиг в интервале температур $750 \leq T_{\text{отж}} \leq 1200^\circ\text{C}$ приводит к существованию при комнатной температуре тетрагональной фазы BaTiO_3 с увеличением спонтанной деформации ($\delta = c/a - 1$) при увеличении $T_{\text{отж}}$. Отметим, что при этом полуширины дифракционных отражений 200 и 002 (B_{200} и B_{002}) уменьшаются. Однако отжиг при температуре 1200°C привел к значительному уширению этих отражений.

Образование перовскитовой фазы PbTiO_3 наблюдается в образцах уже после отжига при 500°C . При комнатной температуре фиксируется тетрагональная фаза PbTiO_3 с уменьшенной спонтанной деформацией. Важно отметить, что в образцах PbTiO_3 , приготовленных при $T_{\text{отж}} \leq 600^\circ\text{C}$ наблюдается большая анизотропия полуширин дифракционных отражений. С повышением температур отжига ($T_{\text{отж}} \geq 700^\circ\text{C}$) спонтанная деформация ячейки PbTiO_3 ($\delta = c/a - 1$) при комнатной температуре возрастает, а полуширины B_{002} и B_{200} уменьшаются и становятся примерно одинаковыми. Отметим, что с увеличением температур отжига объемы элементарных ячеек BaTiO_3 и PbTiO_3 уменьшаются.

Наблюдаемые особенности структурообразования перовскитовых фаз BaTiO_3 и PbTiO_3 могут быть объяснены следующим образом.

Таблица 1

Структурные параметры ВаTiO₃ и РbTiO₃ синтезированных
при различных температурах

Фазы		Температуры синтеза	Параметры ячейки		Объем ячейки	Спонтанная деформация	Полуширины дифракционных отражений	
		$T_{отж}, ^\circ C$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V_{яч}, \text{Å}^3$	$\delta = c/a - 1$	$B_{002}, ^\circ$	$B_{200}, ^\circ$
ВаTiO ₃	Кубическая	450	4.067(2)	–	67.3(1)	–	–	0.54(2)
		490	4.058	–	66.8	–	–	0.50
		550	4.040	–	65.9	–	–	0.46
		650	4.028	–	65.4	–	–	0.50
	Тетрагональная	750	4.027	4.032	65.4	0.001(1)	0.54	0.54
		850	4.025	4.031	65.3	0.002	0.38	0.33
		950	4.022	4.029	65.2	0.002	0.29	0.29
1200		4.014	4.029	64.9	0.004	0.50	0.46	
РbTiO ₃	Тетрагональная	500	3.943	4.117	64.0	0.044	1.03	0.53
		550	3.910	4.133	63.2	0.057	1.02	0.54
		600	3.908	4.137	63.2	0.058	0.82	0.49
		700	3.900	4.153	63.2	0.065	0.28	0.26
		800	3.901	4.155	63.2	0.065	0.26	0.18
		900	3.901	4.155	63.2	0.065	0.26	0.24

Таблица 2

Структурные параметры ВаTiO₃ и РbTiO₃ после интенсивного
механического воздействия

Число оборотов пуансона при ИМВ	Параметры перовскитовых ячеек		Объем ячейки	Спонтанная деформация	Полуширины дифракционных отражений		R_p -фактор, %	
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$			$V_{яч}, \text{Å}^3$	$\delta = c/a - 1$		$B_{002}, ^\circ$
ВаTiO ₃	0	4.000(3)	4.034	64.5	0.009(1)	0.37(2)	0.29	4.89
	2	4.006	4.020	64.5	0.005	0.60	0.46	5.00
	4	4.016		64.8	0.000	–	0.69	5.14
РbTiO ₃	0	3.896	4.146	62.9	0.064	0.24	0.23	4.80
	2	3.897	4.147	63.0	0.064	0.79	0.55	5.09
	4	3.903	4.143	63.1	0.061	1.00	0.45	5.46

Так как процессы структурообразования разных кристаллитов протекают по-разному из-за флуктуаций типов и концентраций дефектов, при низкотемпературных синтезах, как правило, образуются фазы близких неоднородных структурных состояний со слабо отличающимися параметрами ячеек. Хорошо известно, что в классических сегнетоэлектриках типа смещения ВаTiO₃, РbTiO₃ параметры ячеек тетрагональных фаз значительно варьируются в зависимости от типов и концентраций дефектов. При этом наибольшие вариации имеют параметры c , отражая высокую чувствительность спонтанной поляризации (и, соответственно, спонтанной деформации) к дефектам структуры.

Таким образом, значительные различия полуширин дифракционных отражений B_{002} и B_{200} , экспериментально наблюдаемые в PbTiO_3 , можно объяснить сосуществованием в образце кристаллитов с близкими структурными состояниями тетрагональной фазы, отличающихся степенями тетрагональности.

Если разделять общепринятую точку зрения о том, что физическое уширение дифракционного отражения определяется исключительно размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) и/или микродеформациями, то различиям полуширин B_{002} и B_{200} должна соответствовать большая анизотропия этих характеристик, что представляется маловероятным.

Основанием для представления поликристаллического PbTiO_3 на разных стадиях его синтеза в виде суперпозиции разных, отличающихся по параметрам ячеек неоднородных неравновесных состояний тетрагональной фазы являются многочисленные экспериментальные данные по структуре PbTiO_3 , которые обнаруживают широкие вариации этих параметров при комнатной температуре.

Формирование того или иного наблюдаемого дифракционного отражения от поликристаллических тел, в первую очередь, зависит от того, насколько одинаковыми по структуре являются отдельные кристаллиты. Как показывают многочисленные эксперименты, в моно- и поликристаллических сегнетоэлектриках структурные состояния широко варьируются при одних и тех же внешних условиях из-за их высокой чувствительности видам и концентрациям различных слабо контролируемых дефектов. Исследованиями кристаллов, порошков, керамики PbTiO_3 установлено, что эти объекты характеризуются различиями параметров тетрагональной ячейки (значительными по периоду c) и, соответственно, величинами спонтанной деформации, дополнительно изменяющимися после механического дробления и отжига.

Это позволяет полагать, что в наших поликристаллических образцах PbTiO_3 на разных стадиях их приготовления присутствуют кристаллические блоки с отличающимися параметрами ячеек, что и приводит к «уширениям» дифракционных отражений за счет суперпозиции отдельных близко расположенных максимумов. Поскольку спонтанная поляризация (совпадающая по направлению с кристаллографическим направлением $[001]$ в тетрагональной ячейке PbTiO_3) является чувствительной к дефектам разного рода, изменения параметра c ячейки однозначно отражают эту чувствительность. Поэтому для дефектных PbTiO_3 , образующихся на ранних стадиях синтеза, характерно соотношение $B_{002}/B_{200} > 1$. Отметим, что параметр a тетрагональной ячейки PbTiO_3 менее чувствителен к дефектам при малой их концентрации. Данное соображение объясняет, почему B_{002} для неравновесных структурных состояний PbTiO_3 , как правило, больше, чем B_{200} .

Отметим, что данное структурное представление поликристаллических образцов

PbTiO_3 как суперпозиции близких неравновесных фазовых состояний тетрагональной фазы легко объясняет наблюдаемое размытие фазовых переходов PbTiO_3 .

Как показывают многочисленные исследования, в результате интенсивных механических воздействий можно создавать наноструктурные материалы с разными размерами кристаллитов.

В табл. 2 представлены результаты уточнения основных структурных параметров этих образцов. Можно видеть, что в результате механических воздействий спонтанные деформации BaTiO_3 и PbTiO_3 при комнатной температуре уменьшаются. При этом незначительно увеличиваются объемы ячеек, и возрастает анизотропия полуширин B_{200} и B_{002} , что свидетельствует об увеличении в образцах, в первую очередь, концентраций точечных и протяженных дефектов. В BaTiO_3 – после четырех оборотов пуансона при комнатной температуре наблюдается кубическая фаза. Перовскитовая фаза PbTiO_3 остается тетрагональной и после четырех оборотов пуансона.

Заключение

С увеличением температур синтеза BaTiO_3 и PbTiO_3 эффекты нанокристалличности и/или дефектности структур проявляются в уменьшении объемов ячеек и в увеличении спонтанных деформаций тетрагональных фаз. Кроме того, при синтезе PbTiO_3 большая анизотропия полуширин дифракционных отражений 002 и 200 при низких температурах синтеза свидетельствует об образовании близких структурных состояний тетрагональных фаз PbTiO_3 , различие которых обусловлено разными концентрациями дефектов, преимущественно влияющих на величины спонтанных поляризации (и, соответственно, спонтанных деформаций) вдоль полярного направления [001] в отдельных кристаллитах. Интенсивные механические воздействия на стабилизированные структуры BaTiO_3 и PbTiO_3 последовательно приводят к возникновению неоднородных структурных состояний (отношения B_{002}/B_{200} увеличиваются) и/или нанокристалличности (объемы ячеек увеличиваются, величины спонтанных деформаций уменьшаются).

Таким образом, показано, что эффекты нанокристалличности и неоднородности структурных состояний BaTiO_3 и PbTiO_3 одновременно проявляются, хотя и являются трудно различимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кофанова Н.Б., Куприна Ю.А., Куприянов М.Ф. О размерных эффектах в титанате бария // Известия РАН, Серия физическая. 2002. Т. 66. С. 839.
2. Пруцакова Н.В., Кабиров Ю.В., Чебанова Е.В., Куприна Ю.А., Куприянов М.Ф. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру титанатов бария, свинца и кадмия // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 19. С. 53–58.
3. Caboche G., Chaput F. Cell Parameters of Fine-Grain BaTiO_3 Powders // Mater. Sci. Forum. 1993. V. 133-136. P. 801.
4. Harwood M.G., Klasseps H.A. Influence of Firing Temperatures on the Preparation of Barium Titanate // Nature. 1950. V. 165. P. 73.
5. Hauser O., Schenk M. Strahleninduzierte Phasenumwandlungen einiger Substanzen des Perowskit-Gittertyps und ihre thermodynamische Behandlung // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 18. P. 547.
6. Ishikawa K., Yoshikawa K., Okada N. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 5852.
7. Kay H.F., Vousden P. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties // Philos. Mag. 1949. V. 40. P. 1019.