

УДК 548.3, 538.913

Шкирта І.М.

Мукачівський державний університет, 89600, Мукачеве, вул. Ужгородська, 26

e-mail: imkit@inbox.ru

УМОВИ СУМІСНОСТІ КРИСТАЛІВ ТИПУ  $BaTiO_3$ 

Для кристалів типу  $BaTiO_3$  в концепції надпросторової симетрії по всіх векторах  $k_i$  зони Бриллюєна отримано повні коливні зображення та проведено аналіз умов сумісності. В рамках запропонованої методики визначена симетрія коливних віток фононного спектру та вклад в симетрію кожного атому кристалу.

**Ключові слова:** титанат барію, кристалічна ґратка, просторова група, коливне зображення, сингонія.

## Вступ

Вивчення впливу особливостей кристалічної будови кристалів типу  $BaTiO_3$  на їх фізичні властивості представляє неабиякий інтерес. Представниками подібних сполук є сегнетоелектрики ( $BaTiO_3, SrTiO_3$ ), анти-сегнетоелектрики ( $PbZrO_3, NaNbO_3$ ), ферромагнетики ( $LaCo_{0.2}Mn_{0.8}O_3$ ), анти-ферромагнетики ( $LaFeO_3, CdFeO_3$ ) та ін. Серед сполук складних оксидів  $ABO_3$  відомі такі, в яких іони А і В співрозмірні, але такі, що підходять для октаедричної координації іонами кисню, а також і оксиди з іонами значно більших розмірів,

але таких, що в сукупності з іонами кисню можуть утворювати щільно-упаковані шари  $AO_3$  [1]. Завдяки тому, що сума зарядів  $(A + B) = +6$  може бути утворена по-різному, можливі сполуки  $A+B^{5+}O_3, A^{2+}B^{4+}O_3, A^{3+}B^{3+}O_3$ . Крім них відомі також і більш складні утворення типу  $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ , де  $A = Pb, B' = (Sc, Fe), B'' = (Nb, Ta)$  або  $A = La, B' = (Ni, Mg), B'' = (Ru, Ir)$ . Деякі з цих сполук (табл. 1) мають багато модифікацій, серед яких є й такі, що являють собою лише незначні спотворення “ідеального” перовскіту – найбільш симетричної модифікації ( $O_h^1$ ).

Таблиця 1

Склад деяких оксидів типу  $ABO_3$ 

Оксиди \ Іон	A	B
$A^+B^{5+}O_3$	Na, K, Rb, Cs, Tl	Nb, Ta, Bi, W, J
$A^{2+}B^{4+}O_3$	Ca, Ba, Sr, Pb, Cd, Eu	Ti, V, Mn, Fe, Co, Zr, Mo, Ru, Sn, Ce, Pr, Hf, Nb, Pb, Th, U, Pu
$A^{3+}B^{3+}O_3$	Sc, La*, Y, Pu, Bi	Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Y, Rh, Bi

La\* : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu.

Якщо кисневе оточення не деформоване, то структура кристалів типу  $BaTiO_3$  має кубічну симетрію. Незначні спотворення “ідеальної” структури приводять до

пониження симетрії кристалу. Відхилення від кубічної симетрії залежить від співвідношення розмірів катіонів А та В, їх заряду та інших зовнішніх факторів.

Наприклад, при зниженні температури можуть відбуватися фазові переходи з характерним пониженням симетрії ґратки:

кубічна ( $m\bar{3}m$ )  $\rightarrow$  тетрагональна  
 ( $4mm$ )  $\rightarrow$  орторомбічна ( $mm2$ )  $\rightarrow$   
 ромбоєдрична ( $3m$ ).

При цьому об'єм примітивної комірки змінюється незначно або ж є кратним вихідному.

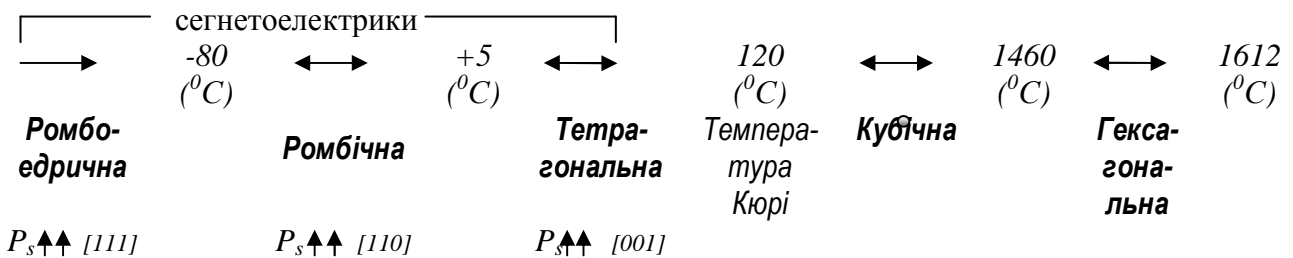


Рис. 1. Схема поліморфних перетворень  $BaTiO_3$

У випадку поступового заміщення атомів В на атоми металу іншого сорту при великих відмінностях в їх розмірах зазвичай спостерігається виникнення надґратки.

Щоб застосувати теорію груп до класифікації коливних мод кристалів в різних точках зони Бриллюєна (ЗБ) слід визначити повне коливне зображення, яке відповідає коливним степеням вільності для певного  $k$ . Класифікація коливань в певній точці ЗБ для визначеного вектора  $(k - q)$ , де  $q = \Delta^* b^*$ , який може приймати  $N$  квазидискретних значень. Для кристалів типу  $BaTiO_3$  загальне число коливних ступенів вільності для атомів примітивної комірки дорівнює 15.

Для визначення представлення, згідно якого відбуваються перетворення нормальних зміщень структури кристалу розглянемо перетворення проєкцій зміщення  $u_j^\alpha(n, \tau)$  під впливом елементів симетрії надпросторової групи  $g \in G$ . Оскільки  $g = (g_E, g_d)$  перетворює кристал

### Опис симетрії структури кристалу $BaTiO_3$

Кристал  $BaTiO_3$  є особливо цікавим і, як видно зі схеми поліморфних перетворень (рис. 1), для нього характерні п'ять модифікацій, з яких три – сегнетоелектрики. В ньому зміщення атомів титану (Ti) і барію (Ba) в одному напрямку відносно центра октаедра  $O_6$  становить  $0.12 \text{ \AA}$  та  $0.06 \text{ \AA}$ , відповідно, що приводить до скорочення зв'язку  $Ti - O_i$  і становить  $1.86 \text{ \AA}$  [2].

в надпросторі  $V_E \oplus V_d$  так, що

$$g(r(n, \tau)) + \sum_{b^*} f_j(b^*) e^{ib^*(n-\tau)}, \tau = (r(n', \tau') + \sum_{b^*} f_j(b^*) e^{ib^*(\Delta n' - \tau')}, \tau') \quad (1)$$

то

$$u_j^{\beta'}(n', \tau') = \sum_{\alpha} R_{\alpha\beta}^E u_j^{\alpha}(n, \tau) \quad (2)$$

Ввівши позначення:

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{jj'}(k, b^*, g) = R_{\alpha\beta}^E e^{i(R_E k - R_d \Delta^* b^*) u(g_E, j)} \quad (3)$$

де матриця  $\Gamma_{\alpha\beta}^{jj'}(k, b^*, g)$  формує унітарне представлення групи хвильового вектора  $G_k$  [3]. Характер зображення визначається сумою діагональних елементів зображення [5, 6]:

$$\chi(R_E, R_d) = \chi(R_E) \sum_{\substack{j, j' \\ b^*, R_d b^* = b^*}} e^{i(k - \Delta^* b^*) u(g_E, j)} \quad (4)$$

Зауважимо, що для кристалів типу  $BaTiO_3$  розмірність матриці –  $(15 \times 15)$ . Співвід-

ношення (4) справджується для симорфних груп та для випадків, коли  $k$  розміщений в центрі ЗБ (рис. 2) чи на її границі.

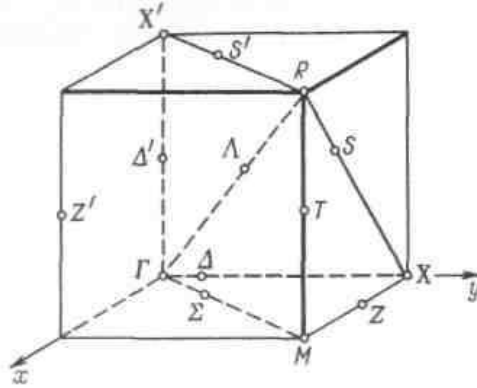


Рис. 2. 1/8 ЗБ простої кубічної ґратки (С).

Відомо [4], що фононні спектри кристалів типу  $BaTiO_3$  характеризуються наявністю нестійких мод, серед яких завжди присутня сегнетоелектрична мода. Якщо енергія конкуруючих мод виявиться меншою, тоді спостерігатиметься пониження симетрії ґратки за рахунок спотворень октаєдрів оксисену. Схильність до подібних структурних фазових переходів пов'язана із зменшенням розміру атому А.

В результаті дослідження особливостей фононного спектру та проведеної модуляції силових постійних виявляється, що при

зменшенні маси атома А, спостерігається перебудова віток фононного спектру. При цьому, саме їх роль в русі починає зростати і перевищувати вклад атомів Ті, що, в свою чергу, приводить до послаблення в основний вклад атомів  $O_I$  і до зростання вкладу в коливання атомів  $O_{II}$ .

В таблицях 2-4 приведений аналіз умов сумісності по всій ЗБ. З них чітко прослідковується зміна симетрії фононних віток при переході до напрямків ЗБ та до точок ЗБ. При русі з центру ЗБ (точки  $\Gamma$ ) наглядно видно зняття трьохкратного виродження.

Таблиця 2

Напрямок X- $\Gamma$ -R

	X( $k_{10}$ )	$\Delta(k_8)$	$\Gamma(k_{12})$	$\Lambda(k_9)$	R( $k_{13}$ )
<b>Ba</b>	$\tau_4$ $\tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1$ $\tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$	$\tau_1$ $\tau_3^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
<b>Ti</b>	$\tau_4$ $\tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1$ $\tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$	$\tau_1$ $\tau_3^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$

	X( $k_{10}$ )	$\Delta(k_8)$	$\Gamma(k_{12})$	$\Lambda(k_9)$	R( $k_{13}$ )
<b>O</b>	$\tau_8$ $\tau_{10}^{(2)}$	$\tau_3$ $\tau_5^{(2)}$	$\tau_8^{(3)}$	$\tau_2$ $\tau_3^{(2)}$	$\tau_8^{(3)}$
	$\tau_4$ $\tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1$ $\tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$	$\tau_1$ $\tau_3^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
	$\tau_4$ $\tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1$ $\tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$	$\tau_1$ $\tau_3^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$

Таблиця 3

Напрямок  $\Gamma$ - $M$ - $R$

	$\Gamma(k12)$	$\Sigma(k4)$	$M(k11)$	$T(k7)$	$R(k13)$
<b>Ba</b>	$\tau_{10}^{(3)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
<b>Ti</b>	$\tau_{10}^{(3)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$

	$\Gamma(k12)$	$\Sigma(k4)$	$M(k11)$	$T(k7)$	$R(k13)$
<b>O</b>	$\tau_8^{(3)}$	$\tau_1, \tau_2, \tau_3$	$\tau_8, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_3, \tau_5^{(2)}$	$\tau_8^{(3)}$
	$\tau_{10}^{(3)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
	$\tau_{10}^{(3)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$

Таблиця 4

Напрямок  $M$ - $X$ - $R$

	$M(k11)$	$Z(k6)$	$X(k10)$	$S(k5)$	$R(k13)$
<b>Ba</b>	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_{10}^{(3)}$
<b>Ti</b>	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_{10}^{(3)}$

	$M(k11)$	$Z(k6)$	$X(k10)$	$S(k5)$	$R(k13)$
<b>O</b>	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_{10}^{(3)}$
	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_{10}^{(3)}$
	$\tau_8, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_3, \tau_4$	$\tau_8, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_2, \tau_3$	$\tau_8^{(3)}$

Висновок

Надпросторовий підхід дозволяє отримати розклад коливних зміщень окремої позиції за сукупністю незвідних зображень груп симетрії в різних напрямках та точках ЗБ:

$$\chi(R_E, R_d) = \chi(R_E) \sum_j e^{ik\Delta n_j},$$

де  $\chi(R_E)$  – характер незвідного зображення групи симетрії,  $k$  – вектор модуляції,  $\Delta n_j$  – зміщення атома  $j$ -го сорту. Крім того, розклад сукупності незвідних зобра-

жень для окремої позиції дозволяє порівнювати теоретико-груповий опис при різних можливих варіантах заповнення їх атомами різного сорту.

Використовуючи дану методику побудови коливних зображень, нам вдалося виявити симетрію дисперсійних кривих фононного спектру кристалів типу  $BaTiO_3$  та детально проаналізувати вклад в колювання кристалу кожного атома, а також оцінити втрачену симетрію для можливих дефектних структур кристалів даного сімейства в заданій позиції, що дозволяє вивчати похідні їм нестійкі структури та виникнення в них сегнетоелектрики.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Уэльс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т.2: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 696 с.
2. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1983. – 240с.
3. Maradudin A.A., Vosko S.N. Properties of the normal vibrations of a crystal // Reviews of Modern Physics. – 1968. – Vol.40, № 1. – P. 1-37.
4. Лебедев А.И. Ab initio расчеты фоновых спектров в кристаллах перовскитов  $ATiO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Zn, Mg, Ge, Sn, Pb$ ) // ФТТ. – 2009. – Т. 51, вып. 2. – С. 341-350.
5. Шкирта І.М., Небола І.І. Надпросторово-груповий аналіз коливних мод в кристалі  $BaTiO_3$  // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. – 2007. – №3. – С. 29-35.
6. Шкирта І.М., Небола І.І. Аналіз перетворень структури та фонових спектрів в кристалічних утвореннях з  $(2a \times 2a \times 2a)$  – надграткою при трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2009. – № 25. – С. 31-38.

Стаття надійшла до редакції 02.11.2012

Shkirta I.N.

Mukachevo State University, 26 Uzhhorodska Str., 89600, Mukachevo, Ukraine

## THE CONDITION OF THE COMBINATION FOR THE CRYSTAL $BaTiO_3$

For crystals of  $BaTiO_3$  type due to superspace symmetry conception over all vectors  $k$  of Brillouin zone full vibrational images were obtained and the analysis of correlation combination was carried out. Within the framework of proposed methods the vibrational branches of phonon spectrum and contribution to symmetry of each crystal atom were determined.

**Keywords:** barium titanate, crystal lattice, space group, oscillatory representation, syngony.

Шкирта І.Н.

Мукачевський державний університет, 89600 Мукачево, ул. Ужгородська, 26

## УСЛОВИЯ СОВМЕСТИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $BaTiO_3$

Для кристаллов типа  $BaTiO_3$  в концепции сверхпространственной симметрии по всем векторам  $k_i$  зоны Бриллюэна получены полные колебательные представления и проведен анализ условий совместимости. В рамках предложенной методики определена симметрия колебательных веток фононного спектра и вклад в симметрию каждого атома кристалла.

**Ключевые слова:** титанат бария, кристаллическая решетка, пространственная группа, колебательное представление, сингония.