

УДК 538.913:548.736.442.6

ПОДРЕШЕТКИ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ КУБИЧЕСКОГО ПЕРОВСКИТА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ

Е. В. Николаева, А. С. Поплавной, А. В. Силинин

SUBLATTICES IN CRYSTALS WITH THE STRUCTURE OF CUBIC PEROVSKITE AND PECULIARITIES OF ITS BACKGROUND SPECTRUM

E. V. Nikolaeva, A. S. Poplavnoy, A. V. Silinin

Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 гг.) (проект 2.1.1/1230), гранта губернатора Кемеровской области и программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 7961).

Представлена информация об имеющейся в кристаллах со структурой кубического перовскита подрешетки кислорода, отличной по своему типу Браве от кристалла. Построены совмещенные зоны Бриллюэна кристалла и данной подрешетки. Описано влияние имеющейся «скрытой» симметрии в кристаллах со структурой кубического перовскита на их фононные спектры.

Oxygen sublattice of Bravais type, different than crystal, in cubic perovskite crystals is described. Brillouin zones of crystal and this sublattice are constructed. Hidden symmetry influence in the cubic perovskite crystals upon their phonon spectra is discussed.

Ключевые слова: подрешетки, перовскит, фононные спектры, зоны Бриллюэна.

Key words: sublattice, perovskite, background spectrum, Brillouin zones.

Многие сложные кристаллические структуры построены путем вложения друг в друга трансляционно совместимых подрешеток Браве одинаковых или различных сингоний [1]. Простейшими классическими примерами кристаллов, состоящих из подрешеток одинакового типа Браве, служат кристаллы со структурой каменной соли, алмаза, сфалерита, из подрешеток различного типа Браве – кристаллы флюорита и антифлюорита, куприта, пирита, рутила и т. д. Представление кристаллов в виде совокупности подрешеток различного типа Браве позволяет описать имеющуюся в них дополнительную «скрытую» симметрию и предсказать вызванные ею особенности некоторых физико-химических свойств, что подтверждается при анализе спектров элементарных возбуждений данных кристаллов [2], в том числе фононных возбуждений [3] и других физических и физико-химических свойств.

Наибольший интерес представляют кристаллы с множеством фаз различной симметрии, особенно содержащих подрешетки различного типа Браве. Одним из них является CaTiO_3 . В базе данных Inorganic Crystal Structure Database [4] найдено три его модификации: моноклинная, ромбическая и кубическая. В данной работе рассмотрена кубическая фаза CaTiO_3 . Анализ подрешеток в его моноклинной и ромбической фазах можно найти в нашей работе [5].

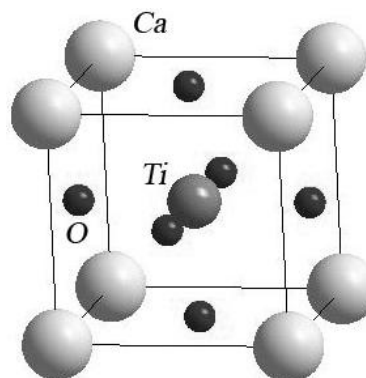


Рис. 1. Элементарная ячейка кубического перовскита

В кубическом перовските кристаллическая решетка относится к **простому кубическому типу Браве** (Γ_c), параметры кристаллической решетки: $a = b = c = 3.795 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, ПГ № 221 (O_h^1), кристаллические соединения, имеющие такую же структуру: BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 и многие другие (рис. 1). Три Γ_c подрешетки кислорода расположены таким образом, что любые две из них можно рассматривать как базоцентрированную ромбическую подрешетку Γ_o^i ($i = a, b, c$) с пространственными периодами, совпадающими с кристаллическим.

В зависимости от того, какие две подрешетки мы выбираем, центрирована будет грань, перпендикулярная той или иной оси. При этом надо помнить о том, что помимо этой условно выделенной базоцентрированной ромбической подрешетки кислорода будет оставаться и одна подрешетка кислорода исходного типа. В этом смысле анизотропия, возникающая в связи с понижением точечной симметрии, является «искусственной».

Остальные подрешетки Са и Тi совпадают по своему типу Бравэ и пространственным периодам с кристаллической решеткой.

Векторы элементарных трансляций (ВЭТ) для соответствующих типов решеток Бравэ имеют вид:

$$\begin{aligned} \Gamma_c : & \begin{cases} \mathbf{a}_1 = (a, 0, 0), \\ \mathbf{a}_2 = (0, a, 0), \\ \mathbf{a}_3 = (0, 0, a); \end{cases} \\ \Gamma_o^a : & \begin{cases} \mathbf{a}_1 = (a, 0, 0), \\ \mathbf{a}_2 = (0, b/2, -c/2), \\ \mathbf{a}_3 = (0, b/2, c/2); \end{cases} \\ \Gamma_o^b : & \begin{cases} \mathbf{a}_1 = (a/2, 0, c/2), \\ \mathbf{a}_2 = (0, b, 0), \\ \mathbf{a}_3 = (-a/2, 0, c/2); \end{cases} \\ \Gamma_o^c : & \begin{cases} \mathbf{a}_1 = (a/2, -b/2, 0), \\ \mathbf{a}_2 = (a/2, b/2, 0), \\ \mathbf{a}_3 = (0, 0, c). \end{cases} \end{aligned} \quad (1)$$

Матрицы совместимости для данного сочетания кристаллической решетки и подрешеток в общем виде имеют вид:

$$\begin{aligned} (\Gamma_c | \Gamma_c) &= \begin{pmatrix} a/a_s & 0 & 0 \\ 0 & a/a_s & 0 \\ 0 & 0 & a/a_s \end{pmatrix}, \\ (\Gamma_c | \Gamma_o^a) &= \begin{pmatrix} a/a_s & 0 & 0 \\ 0 & a/b_s & a/c_s \\ 0 & -a/c_s & a/c_s \end{pmatrix}, \\ (\Gamma_c | \Gamma_o^b) &= \begin{pmatrix} a/a_s & 0 & -a/a_s \\ 0 & a/b_s & 0 \\ a/c_s & 0 & a/c_s \end{pmatrix}, \\ (\Gamma_c | \Gamma_o^c) &= \begin{pmatrix} a/a_s & a/a_s & 0 \\ -a/b_s & a/b_s & 0 \\ 0 & 0 & a/c_s \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $a_s = a/l$, $b_s = a/m$, $c_s = a/n$,
где $l, m, n \in N$.

В данном кристалле для всех подрешеток $l = m = n = 1$.

Влияние «скрытой» симметрии подрешеток на спектры элементарных возбуждений [2, 3] можно проследить путем построения **зон Бриллюэна (ЗБ)** кристалла и соответствующих ему подрешеток. На рис. 2 представлены ЗБ кристалла и подрешеток кислорода для кубической модификации CaTiO_3 . Для данной сингонии ЗБ кристаллической решетки представляет собой куб, а базоцентрированной ромбической подрешетки кислорода – прямоугольный параллелепипед, одно из ребер которого совпадает с пространственным периодом кристалла a , а два других равны $\sqrt{2}a$, при этом объем ЗБ решетки (2) в 2 раза меньше объема ЗБ данной подрешетки (1).

Из данного рисунка можно было бы сделать вывод о том, что в данном кристалле возникает анизотропия, однако она является только кажущейся, так как помимо условно выделенной базоцентрированной ромбической подрешетки кислорода, которой соответствует ЗБ (1), будет оставаться и одна подрешетка кислорода исходного типа.

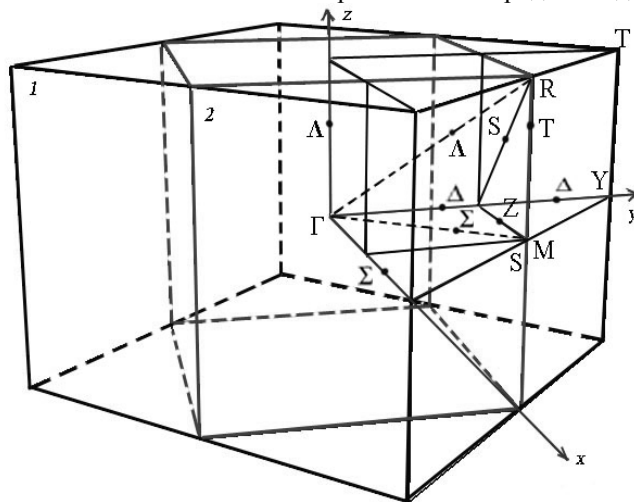


Рис. 2. ЗБ кристалла (2) и подрешеток кислорода (1) для кубической модификации CaTiO_3

При трансляции симметричных точек и линий ЗБ подрешетки на соответствующие векторы элементарных трансляций и их линейные комбинации можно получить перестройку ЗБ подрешетки в кристаллическую, построить таблицы сопоставления звезд волновых векторов подрешеток и кристалла и на основе этого предсказать, как будут сворачиваться спектры элементарных возбуждений подрешеток в ЗБ кристалла.

Для примера рассмотрим данный случай, когда в кристалле с трансляционной симметрией простого

кубического типа Браве можно выделить базоцентрированную ромбическую подрешетку (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что в фоновых спектрах кристаллов со структурой кубического перовскита на симметричной линии Δ и в симметричных точках Γ и X будет иметь место «перестройка» подрешеточного (кислородного) спектра в кристаллический и будут наблюдаться соответствующие квазивырождения, что действительно можно наблюдать на рис. 3 из работы [6].

Таблица 1

Разложение неприводимых звезд Γ_o^c подрешетки кислорода по неприводимым звездам Γ_c решетки кристалла CaTiO_3

Решетка кристалла		Подрешетка	
Тип звезды	Векторы звезды (ед. $2\pi/a$)	Тип звезды	Векторы звезды (ед. $2\pi/a$)
1	2	3	4
Γ	(0;0;0)	Γ	(0;0;0)
		Y	(0;1;0)
X	(0;1/2;0)	Z	(0;0;1/2)
		T	(0;1;1)
M	(1/2;1/2;0)	S	(1/2;1/2;0)

Продолжение таблицы 1

R	(1/2;1/2;1/2)	R	1/2;1/2;1/2)
Δ	(0; μ ;0), $-1/2 < \mu < 0$	Λ	(0;0; μ), $-1/2 < \mu < 0$
		H	(0;1; μ), $-1/2 < \mu < 0$
		Σ	(2 μ ;0;0), $-1/4 < \mu < 0$
		Σ	(2 μ ;0;0), $1/4 < \mu < 1/2$
		Δ	(0;2 μ ;0), $-1/4 < \mu < 0$
		Δ	(0;2 μ ;0), $1/4 < \mu < 1/2$
Δ	(0; μ ;0), $0 < \mu < 1/2$	Λ	(0;0; μ), $0 < \mu < 1/2$
		H	(0;1; μ), $0 < \mu < 1/2$
		Σ	(2 μ ;0;0), $0 < \mu < 1/4$
		Σ	(2 μ ;0;0), $-1/2 < \mu < -1/4$
		Δ	(0;2 μ ;0), $0 < \mu < 1/4$
		Δ	(0;2 μ ;0), $-1/2 < \mu < -1/4$
Z	(μ ;1/2;0)	—	—
T	(1/2;1/2; μ)	—	—
Σ	(μ ; μ ;0)	—	—

Λ	$(\mu; \mu; \mu)$	—	—
S	$(\mu; 1/2; \mu)$	—	—

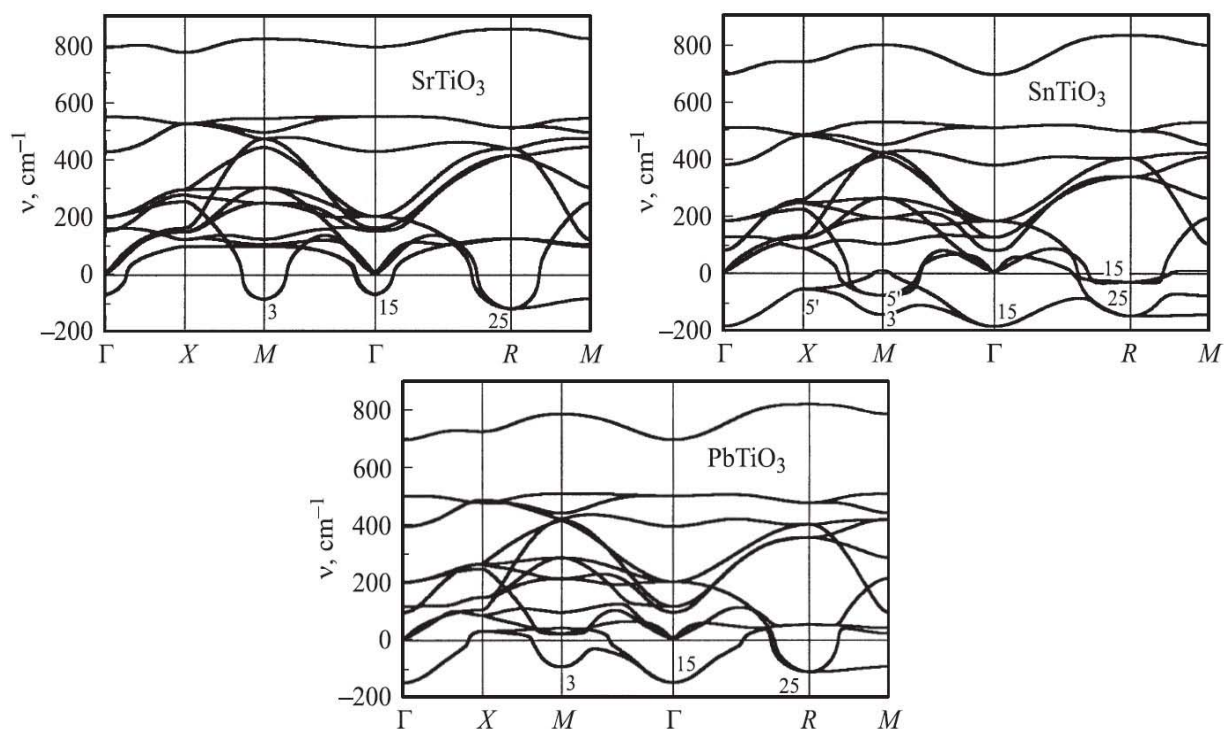


Рис. 3. Фононные спектры некоторых соединений со структурой CaTiO_3 в кубической фазе [6]

Литература

1. Поплавной, А. С. Подрешетки в кристаллах / А. С. Поплавной, А. В. Силинин // Кристаллография. – 2005. – Т. 50. – № 5. – С. 782.
2. Поплавной, А. С. Симметрия подрешеток и генезис спектров элементарных возбуждений в кристаллах / А. С. Поплавной // Материаловедение. – 2005. – № 9. – С. 2.
3. Поплавной, А. С. Симметрия фононных спектров в кристаллах с подрешетками / А. С. Поплавной // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 7. – С. 31.
4. База данных Inorganic Crystal Structure Database: (<http://www.fiz-karlsruhe.de/ecid/Internet/en/DB/icsd/>).
5. Николаева, Е. В. Зоны Бриллюэна кристаллов и подрешеток для трех структурных модификаций CaTiO_3 / Е. В. Николаева, А. В. Силинин // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., 20-23 окт. 2009 г., Минск. В 3 т. Т. 2. – Минск: Вараксин А. Н., 2009. – С. 307.
6. Лебедев, А. И. *Ab initio* расчеты фононных спектров в кристаллах перовскитов ATiO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) / А. И. Лебедев // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 2. – С. 341.