

УДК 548.3; 534.01; 539.123

PACS 63.20.-e, 63.20.D-, 74.25 Kc, 77.84.-s

DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.28-35>

I.M. Шкирта<sup>1</sup>, I.I. Небола<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Мукачівський державний університет, 89600 Мукачево, вул. Ужгородська, 26  
e-mail- [imshkirta@gmail.com](mailto:imshkirta@gmail.com)

<sup>2</sup>Ужгородський національний університет, 88000 Ужгород, вул. Волошина, 54  
e-mail- [ivan.nebola@uzhnu.edu.ua](mailto:ivan.nebola@uzhnu.edu.ua)

## ТРАНСФОРМАЦІЯ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ КРИСТАЛІВ ТИПУ АВС<sub>3</sub> З КАТІОННИМИ ВАКАНСІЯМИ

В статті наводиться дослідження трансформації фононного спектру кристалів типу АВС<sub>3</sub>, розрахованого в моделі центральних сил згідно [1]; вказано на особливості фононного спектру при нестабільності кристалічної структури. Перехід до кристалів з катіонними вакансіями типів А□С<sub>3</sub> і □ВС<sub>3</sub> (□-вакансія) здійснювався трьома способами: шляхом моделювання зменшення маси відповідного катіону до нуля, шляхом моделювання зменшення силових постійних міжатомної взаємодії катіону із сусідніми атомами до нуля, а також шляхом моделювання зменшення до нуля як маси катіону, так і силових постійних одночасно.

**Ключові слова:** фононний спектр, силові постійні, сегнетоелектрики, перовскит, катіонні вакансії.

Вивчення природи нестабільності і структурних фазових переходів (ФП) в кристалах типу перовскиту є досить тривалим як в теоретичному, так і в експериментальному плані. Найбільш широку групу кристалів типу АВС<sub>3</sub> утворюють складні оксиди типу АВО<sub>3</sub>. Структуру перовскиту із вмістом однієї формульної одиниці АВО<sub>3</sub> можна зобразити у вигляді простої кубічної примітивної комірки з мотивом, у вершинах якої знаходяться катіони А(Ва, Рb), у центрі - катіони В(Ti, Zr), а в центрах граней - атоми оксигену. Октаедри з аніонів дотикаються своїми вершинами, заповнюючи увесь простір. Таким чином, октаедричні пустоти такого каркасу займають малі катіони, а кубооктаедричні (додекаедричні) пустоти - великі катіони.

До дефектних перовскитоподібних кристалів з катіонними вакансіями, які можуть розглядатися як кристали

( $2a \times 2a \times 2a$ ) – надграткою, відносяться сполуки типів А□С<sub>3</sub> і □ВС<sub>3</sub> (□-вакансія) (рис.1). Наявність вакансій в кристалі суттєво впливає на його фізичні властивості і стійкість структури.

Розрахунки зонних та фононних спектрів кристалів типу АВС<sub>3</sub>, статичної механіки сегнетоелектричних та антисегнето-електричних фазових переходів дають задовільний результат [2,3]. В той же час, дефектним кристалам цього структурного типу, в яких структурні фазові переходи пов'язані з нестабільністю кристалічної ґратки щодо антиферродисторсійних спотворень приділено значно менше уваги.

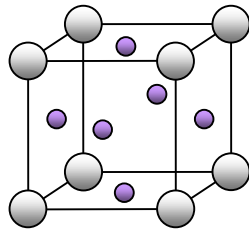
В зв'язку з цим, були проведені дослідження трансформації фононних спектрів кристалів типу АВС<sub>3</sub> при переході до кристалів з катіонними вакансіями, в т.ч. граничними. На рис.2 наведено модельний фононний спектр кристалу ВаТіО<sub>3</sub>, розрахований у наближенні

еквідистантного силового поля в рамках концепції надпросторової симетрії [1,4,7,8]

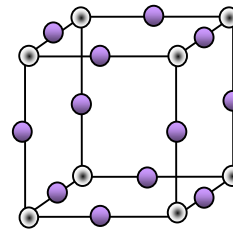
$$(\alpha_{B-O}^{(1)} = 128 \text{ Н/м}, \alpha_{A-O}^{(2)} = 80 \text{ Н/м}, \\ \alpha_{O-O}^{(2)} = 80 \text{ Н/м}, \alpha_{A-B}^{(3)} = 8 \text{ Н/м}).$$

Узагальнена динамічна матриця (УДМ) складних кристалів визначається композиційним складом примітивної комірки, характером моделей силових

постійних і симетрією ґратки. Максимальну симетрію системи взаємодіючих атомів у підґратках фєдорівська симетрія може відобразити лише при врахуванні різних узагальнень симетрії. Зокрема, надпросторова симетрія накладає ряд фундаментальних обмежень на фононні спектри складних кристалів [5,6].



а)  $min \ A\bar{3}C_2$



б)  $min \ \bar{3}C_2$

Рис. 1. Примітивні комірки з мотивом кристалів типу  $ABC_3$  із катіонними вакансіями

( $\bullet$  - атом  $A$ ,  $\circ$  - атом  $B$ ,  $\bullet$  - атом  $C$ ,  $\square$  - вакансія).

При розгляді дефектних структур типу  $A\bar{3}C_2$  і  $\bar{3}C_2$  вважаємо, що вакансія містить атом з “нульовою” масою і оточена “нульовим” силовим околom незалежно від того, які атоми знаходяться у першій, другій або третій координаційній сферах. При попаданні будь-якого атома у позицію з вакансією, він не приносить змін у динамічну матрицю, оскільки є “ізолюваним” від ближніх сусідів нульовим силовим околom.

Дослідження впливу вакансій на особливості фононного спектру проводились за трьома способами: із врахуванням модуляції “масової” характеристики, із врахуванням модуляції силових постійних та одночасною модуляцією як “масової”, так і силової характеристик. У наближенні силових постійних із врахуванням взаємодії перших трьох координаційних груп розраховано фононні спектри для кристалів типів  $\bar{3}C_2$  і  $A\bar{3}C_2$ .

Дефектні кристали типу  $A\bar{3}C_2$  (рис.1) відносяться до структурного типу  $AuCu_3$  базовою структурою якого є одноатомна ґранецентрована кубічна (ГЦК) ґратка,

яку можна подати у вигляді сукупності чотирьох простих ґраток, вставлених одна в одну.

На рис. 2 приведено трансформацію фононного спектру кристалів типу  $ABC_3$  при переході до кристалів з катіонними вакансіями, враховуючи модуляцію “масової” характеристики. При зменшенні маси катіону частота коливань зростає, а при “нульовій” масі прямує до нескінченності. Для кристалів типу  $A\bar{3}C_2$  фононний спектр набуває виду, характерного для кристалів структурного типу  $AuCu_3$ .

В наближенні силових постійних із врахуванням взаємодії атомів перших трьох координаційних сфер, розрахунок закону дисперсії фононного спектру для кристалів типу  $A\bar{3}C_2$  приводить до задачі на власні значення УДМ, що залежить від двох силових постійних  $\alpha_{A-C}^{(2)}$ ,  $\alpha_{C-C}^{(2)}$  (друга координаційна сфера). Для структур типу  $\bar{3}C_2$  УДМ залежить від силових постійних  $\alpha_{B-C}^{(1)}$  (перша координаційна сфера),  $\alpha_{C-C}^{(2)}$  (друга координаційна сфера).

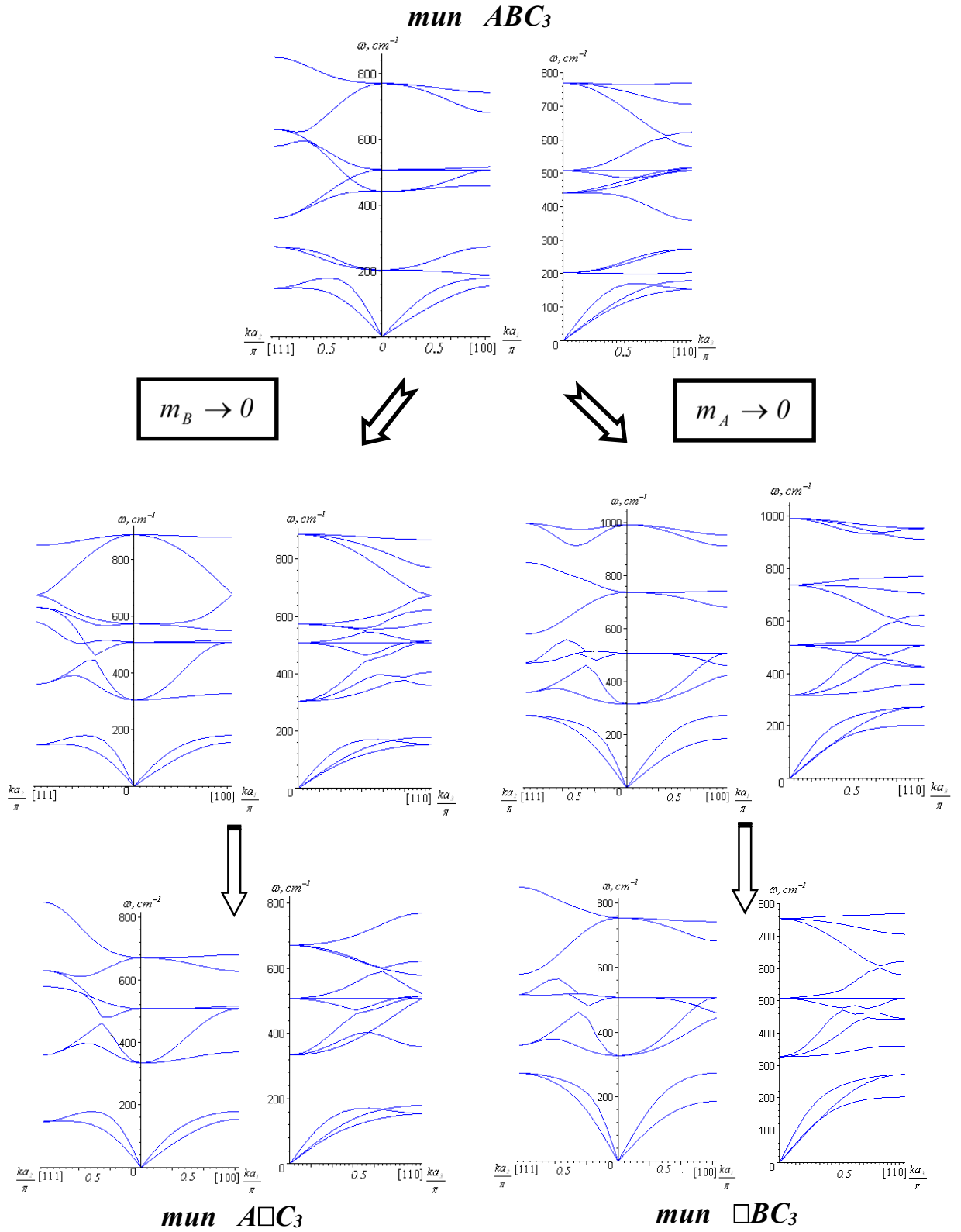


Рис. 2. Трансформація фононного спектру кристалів типу ABC<sub>3</sub> при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом зменшення масової характеристики катіону до граничного значення

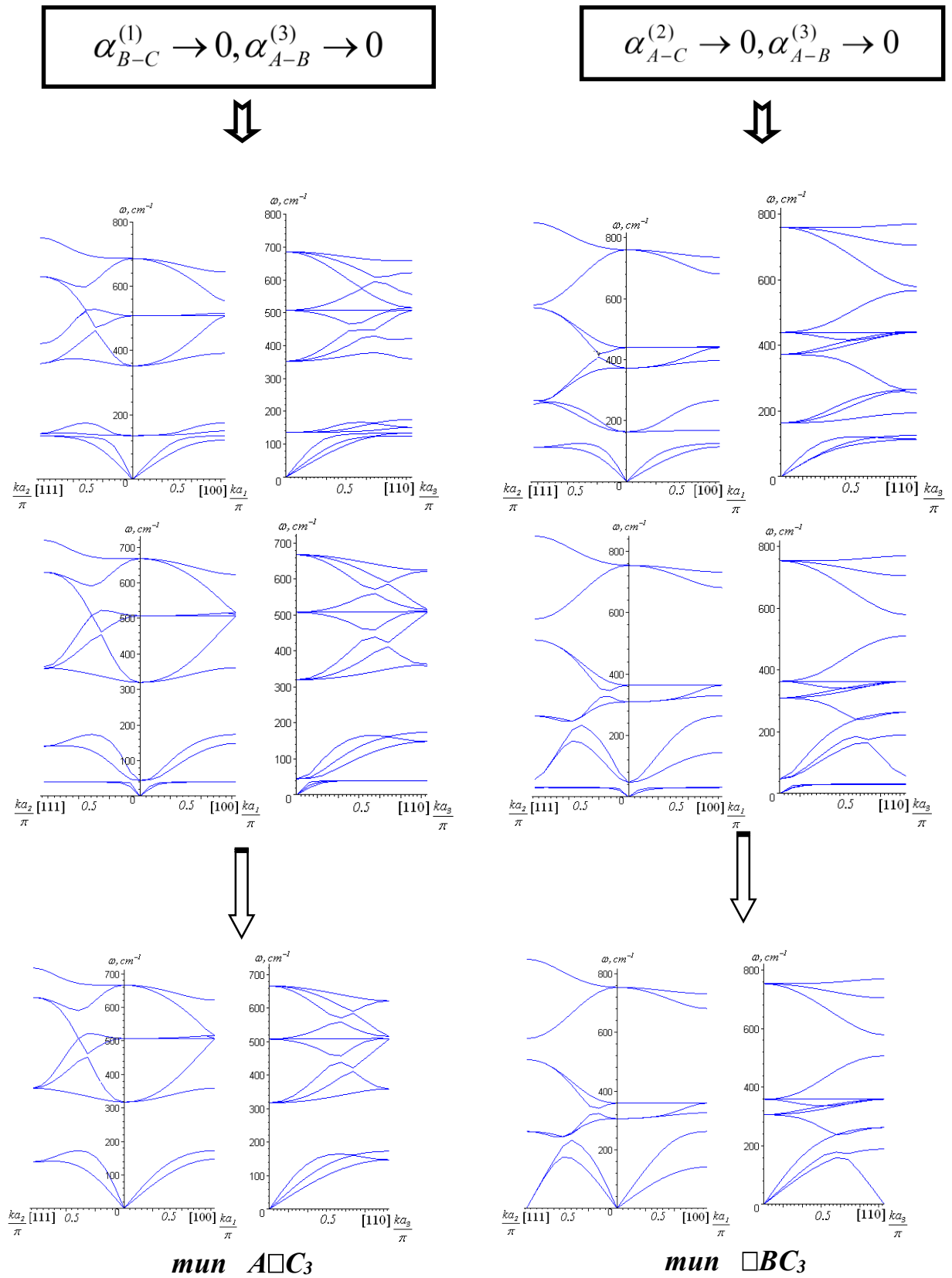


Рис. 3. Трансформація фононного спектру кристалів типу ABC<sub>3</sub> при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом зменшення силової характеристики катіону до нуля.

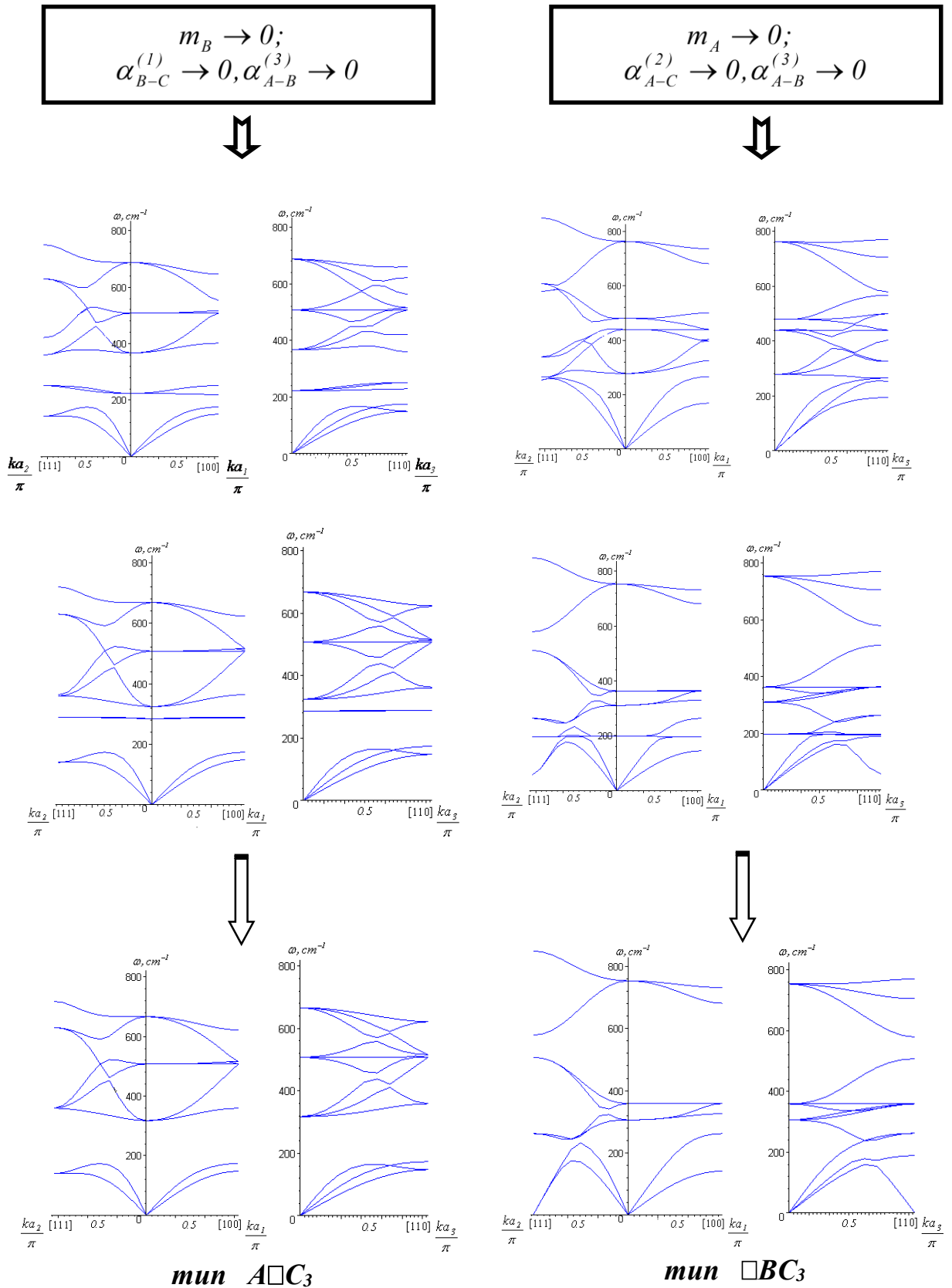


Рис. 4. Трансформація фонованого спектру кристалів типу ABC<sub>3</sub> при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом одночасного зменшення масової та силової характеристик катіону до нуля.

Найбільш ймовірними “м’якими” модами в кристалах типу  $ABC_3$  є моди  $\Gamma_{15}$ ,  $M_3$ ,  $M_3'$  і  $R_{25}$  [4,9]. Як видно з рис.3, затухання фононів “м’якої” моди у напрямках  $\Gamma$ - $R$  і  $\Gamma$ - $M$  є досить сильним. Це має місце як для кристалів типу  $A\Box C_3$  при  $\alpha_{B-C}^{(1)} \rightarrow 0$ ,  $\alpha_{A-B}^{(3)} \rightarrow 0$ , так і для кристалів типу  $\Box BC_3$  при  $\alpha_{A-C}^{(2)} \rightarrow 0$ ,  $\alpha_{A-B}^{(3)} \rightarrow 0$ . Разом з тим, частоти акустичних фононних віток для обох типів дефектних кристалів наближаються до нуля.

У структурах типу  $\Box BC_3$  при граничних концентраціях вакансій через відсутність важких катіонів  $A$ , як стабілізуючого фактора, деформація мотиву з октаєдрів  $BC_6$ , на відміну від структури кристалів типу  $AuCu_3$ , приводить до нестабільності кристалічної ґратки (занулення частоти в точках  $R$  і  $M$ ) (рис. 3).

Усунення даної нестійкості структури кристалу можливе за рахунок збільшення періоду мультиплікації примітивної комірки.

При проведенні одночасної модуляції “масової” та силової характеристик також має місце трансформація фононного спектру кристалів типу  $ABC_3$ . При цьому для дефектних перовськітоподібних кристалів розраховані фононні спектри (рис.4), в результаті, мають вигляд подібний до таких, що розраховані при врахуванні лише модуляції силових постійних (рис.3).

Отже, результати досліджень формують цілісну картину про вплив вакансій в кристалі на трансформацію фононного спектру, що дозволяє, завдяки “масовій” модуляції та модуляції силових постійних кристалу, керувати легуванням атомів при синтезі нових матеріалів для прогнозування їх фізичних властивостей.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. І.М.Шкирта, І.І.Небола. Аналіз перетворень структури та фононних спектрів в кристалічних утвореннях з  $(2a \times 2a \times 2a)$  – надґраткою при трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза.//Вісник УжНУ, Серія Фізика. – 2009. – Вип. 25. - С.31 – 38.
2. R.E. Cohen, H. Krakauer. Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of  $BaTiO_3$  and  $PbTiO_3$ .//Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 136. – P. 65-84.
3. K.M. Rabe, U.V.Waghmare. Ferroelectric phase transitions: A first principles approach.// Ferroelectrics – 1992. – Vol.164. – P.15.
4. І.М.Шкирта. Умови сумісності кристалів типу  $BaTiO_3$ .//Вісник УжНУ, Серія Фізика. – 2013. – Вип. 33. - С.45-49.
5. И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, В.А. Копцик. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа  $NaCl$  в концепции сверхпространственной симметрии.// Физика твердого тела. – 1987. - том 29, вып. 11. – С. 3223 - 3232.
6. Небола И.И., Иваняс А.Ф., Киндрат В.Я. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с  $(saxsaxsa)$ -сверхрешеткой.// Физика твердого тела. – 1993. - том 35, вып. 7. – С.1852-1866.
7. J.L.Warren. Further Considerations of the Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal.// Rev.Mod.Phys. – 1968. – Vol.40. – P.38-76.
8. І.І.Небола, Е.П.Булеца, В.Я.Кіндрат, О.Ф.Іваняс. Нееквідистантне наближення в динаміці ґратки структур типу  $AuCu_3$ .// Вісник УжНУ, Серія Фізика. – 2001. – Вип. 9. - С.89-93.
9. І.М.Шкирта, І.І.Небола. Надпросторово-груповий аналіз коливних мод в кристалі  $BaTiO_3$ .//Науковий вісник МТІ. – 2007. - Вип.3 С.29-35.

Стаття надійшла до редакції 11.05.2016

И.Н. Шкирта<sup>1</sup>, И.И. Небола<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Мукачевский государственный университет, 89600, Мукачево, ул. Ужгородская, 26

<sup>2</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

## ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $ABC_3$ С КАТИОННЫМИ ВАКАНСИЯМИ

В статье приводятся исследования трансформации фононного спектра кристаллов типа  $ABC_3$ , рассчитанного в модели центральных сил согласно методике, описанной в [1]; указано на особенности фононного спектра при неустойчивости кристаллической структуры. Переход к кристаллам с катионными вакансиями типов  $A\Box C_3$  и  $\Box BC_3$  ( $\Box$  - вакансия) осуществлялся тремя способами: путем моделирования уменьшения массы соответствующего катиона до нуля, путем моделирования уменьшения силовых постоянных межатомного взаимодействия катиона с соседними атомами до нуля, а также путем моделирования уменьшения до нуля как массы катиона, так и силовых постоянных одновременно.

**Ключевые слова:** фононный спектр, силовые постоянные, сегнетоэлектрики, перовскит, катионные вакансии.

PACS 63.20.-e, 63.20.D-, 74.25 Kc, 77.84.-s

I.N. Shkirta<sup>1</sup>, I.I. Nebola<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mukachevo State University, 26 Uzhhorodska Str., 89600, Mukachevo, Ukraine

<sup>2</sup>Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

## THE TRANSFORMATION OF PHONON SPECTRUM CRYSTALS TYPE OF $ABC_3$ CATION VACANCY

**Objective:** Considering the composite regulation and modulation of power in the construction of permanent generalized dynamic matrix concept superspace symmetry allows to do the analysis of its structure and calculate the phonon spectrum, with the possibility of modifying the concentration of vacancies and constant change of power in one software. It's very important while studying phase transitions shift type and nature of instability crystal lattice single-excitation spectra calculations.

**Methods:** The dynamics of crystal lattice of types  $ABC_3$  represented within the formalism Bourne Van Karman for a perfect crystal in the harmonic approaching using the model axially symmetric permanent atomic interaction. To account for the modulation constant force in the construction of complex dynamic matrix crystal approximation equidistantly applied force field. Studying of vacancies on the features of the phonon spectrum was carried out in three ways: by taking into account modulation "mass" performance, by taking into account modulation and constant power by taking into account simultaneous modulation "mass" and power characteristics

**Results:** The tendency of changing frequencies of the phonon spectrum in the points of high symmetry Brilyuen depending on variations in mass and strength characteristics was bound. The most likely "soft" modes of crystal  $ABC_3$  there are fashion is  $\Gamma_{15}$ ,  $M_3$ ,  $M_3^l$  and  $R_{25}$ . In the high symmetry areas of zone Brilyuen  $\Gamma$ - $R$  and  $\Gamma$ - $M$  for defect perovskites with cationic vacancies there is a strong damping of phonons "soft" fashion, particularly when such  $\alpha_{B-C}^{(1)} \rightarrow 0$ ,  $\alpha_{A-B}^{(3)} \rightarrow 0$  crystals  $A\Box C_3$  and  $\alpha_{A-C}^{(2)} \rightarrow 0$ ,  $\alpha_{A-B}^{(3)} \rightarrow 0$  crystals with type  $\Box BC_3$  ( $\Box$ - vacancy). Thus, the frequency of the acoustic phonon spectrum branches both types of crystals rapidly approaching zero.

**Discussion:** In the limit of vacancies due to lack of heavy cations  $A$  in structures such  $\square BC_3$ , as a stabilizing factor, the deformation motive of octahedral  $BC_3$  leads to instability of the crystal lattice (vanishing points and a frequency  $R$  and  $M$ ). Its elimination is possible by increasing the period of primitive cell multiplication.

**Conclusions:** The effect of vacancies in the crystal transformation phonon spectrum, including modulation "mass" and modulation characteristics of constant power, which is important to control doping atoms in the synthesis of new materials with predictable physical properties was shown.

**Keywords:** phonon spectrum, force constants, ferroelectric, perovskite, cation vacancy.

PACS NUMBER: 63.20.-e, 63.20.D-, 74.25 Kc, 77.84.-s

## REFERENCES

1. Shkirta I.N., Nebola I.I. (2009), "Analysis of transformations of structure and phonon spectrums in crystalline educations from (2ax2ax2a)-superlattice during transformation cubic phase – tetragonal phase" ["Analiz preobrasovaniy struktury i fononnikh spektrov v kristallicheskih obrasovaniyakh s (2ax2ax2a)-sverkhreshetkoy pri transformatsii kubicheskaya faza – tetragonal'naya faza"], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 25, pp. 31-38.
2. Cohen R.E., Krakauer H. (1992), "Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of  $BaTiO_3$  and  $PbTiO_3$ " ["Issledovanie razlichiy elektronnoy struktury v segnetoelektricheskom povedenii  $BaTiO_3$  i  $PbTiO_3$ "], Ferroelectrics ["Segnetoelektriki"], Vol.1, pp. 65-84.
3. Rabe K.M., Waghmare U.V. (1992), "Ferroelectric phase transitions: A first principles approach" ["Segnetoelektricheskie fazovye perekhody: pervoprintsipnyy podkhod"], Ferroelectrics ["Segnetoelektriki"], Vol. 164, p. 15.
4. Shkirta I.N. (2013), "The condition of the combination for the crystal  $BaTiO_3$ " ["Usloviya sovместimosti kristallov tipa  $BaTiO_3$ "], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 33, pp. 45-49.
5. Nebola I.I., Kharkhalis N.R., Koptsik V.A. (1987), "The dispersion of the phonon spectrum of complex NaCl-type crystals in the concept the superspace symmetry" ["Dispersiya fononnogo spektra slozhnikh kristallov tipa NaCl v kontseptsii sverkhprostranstvennoy simmetrii"], Solid State Physics [Fiz. Tv. Tel.], Vol. 29, No 11, pp. 3223-3232.
6. Nebola I.I., Ivanyas O.F., Kindrat V.J. (1993), "The genesis of the structure and vibrational spectra of crystals with (saxsaxsa)- superlattice" ["Genesis struktury i kolebatel'nykh spektrov kristallov s (saxsaxsa)- sverkh-reshetkoy"], Solid State Physics [Fiz. Tv. Tel.], Vol. 35, No 7, pp. 1852-1866.
7. Warren J.L. (1968), "Further Considerations of the Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal" ["Dal'neyshie soobrazheniya o svoystvakh simmetrii normal'nykh kolebaniy kristalla"], Rev. Mod. Phys. ["Obz. sovr. fiz."], Vol. 40, pp.38-76.
8. Nebola I.I., Buletsa E.P., Kindrat V.J., Ivanyas O.F. (2001), "Noequadistant approach in lattice dynamics of structures  $AuCu_3$  type" ["Neekvidistantnoe priblizhenie v dinamike reshetki struktur tipa  $AuCu_3$ "], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 9, pp. 89-93.
9. Shkirta I.N., Nebola I.I. (2007), "Superspace-group analysis vibrational modes in crystal of  $BaTiO_3$ " ["Sverkhprostranstvenno-grupповoy analiz kolebatel'nykh mod v kristalle  $BaTiO_3$ "], Scientific Herald of MTI [Nauk. Visn. MTI], No 3, pp. 29-35.