

УДК 348.35:539,125

## НАДПРОСТОРОВО-ГРУПОВИЙ АНАЛІЗ КОЛИВНИХ МОД В КРИСТАЛІ $BaTiO_3$

І.М. ШКИРТА<sup>1</sup>, І.І. НЕБОЛА<sup>2</sup><sup>1</sup>Мукачівський технологічний інститут<sup>2</sup>Ужгородський національний університет

*В рамках концепції надпросторової симетрії отримано та проаналізовано повне коливне зображення для структури багатокомпонентного кристалу  $BaTiO_3$  – представника складних реальних кристалів з  $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою. Останнє дозволяє оцінити вклад в коливання кристалічної ґратки кожного атома.*

В зв'язку з вирішенням багатьох фундаментальних проблем фізики твердого тіла в сучасній науковій літературі значна увага приділяється висвітленню питань про приховану симетрію різнотипних фізичних систем. В більшості випадків федорівська симетрія останніх не відображає максимальної симетрії системи взаємодіючих атомів. В зв'язку з цим питання динаміки ґратки, теоретичне дослідження коливних спектрів складних кристалів є актуальними, а інтерес багатьох вчених до моделювання їх фононних спектрів сьогодні все більше зростає.

Для вирішення подібних проблем слід застосовувати різного роду узагальнення симетрії. В зв'язку з цим в роботі перевага надається концепції надпросторової симетрії, яка дозволяє розглядати кристали з єдиної точки зору, зокрема, базуючись на понятті структури протокристалу та збільшенні розмірності фазового простору.

### ***Об'єкти та методи дослідження***

Об'єкт досліджень – динаміка ґратки кристалу  $BaTiO_3$  як композиційно модульованої структури, дослідження симетрії коливних віток. Вивчення розкладів нормальних зміщень в різних точках зони Бриллюєна.

### ***Постановка задачі***

Метою досліджень є виявлення та опис узагальненої кольорової симетрії будови кристалу  $BaTiO_3$  з  $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою та її врахування для аналізу розкладів нормальних зміщень в різних точках зони Бриллюєна.

### ***Результати та обговорення***

Структура кристалу  $BaTiO_3$  може розглядатися, як “модуляційна структура” і є реальним багатокомпонентним представником із сімейства з  $(2a \times 2a \times 2a)$  окупаційною

надграткою. Для опису цього сімейства можна виділити модельну односортну просту кубічну елементарну комірку, що розглядається в якості протокристалу.

Структура кристалу  $BaTiO_3$  відноситься до однопараметричних структур. Комірка  $BaTiO_3$  містить одну формульну одиницю  $ABO_3$ , а стосовно координат атомів можна скористатися одним із двох способів щодо вибору початку координат в просторовій групі  $O_h^1$ :

$$\begin{array}{lll}
 Ba & 1(a) & 0 \ 0 \ 0 \\
 Ti & 1(b) & \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \\
 O & 3(d) & \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0
 \end{array}
 \quad \text{або} \quad
 \begin{array}{lll}
 Ba & 1(b) & \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \\
 Ti & 1(a) & 0 \ 0 \ 0 \\
 O & 3(c) & \frac{1}{2} \ 0 \ 0.
 \end{array}$$

Титанат барію при кімнатній температурі має полікристалічну структуру перовскіту, у якій атоми кисню утворюють октаедр, у центрі якого знаходиться атом титану (рис.1).

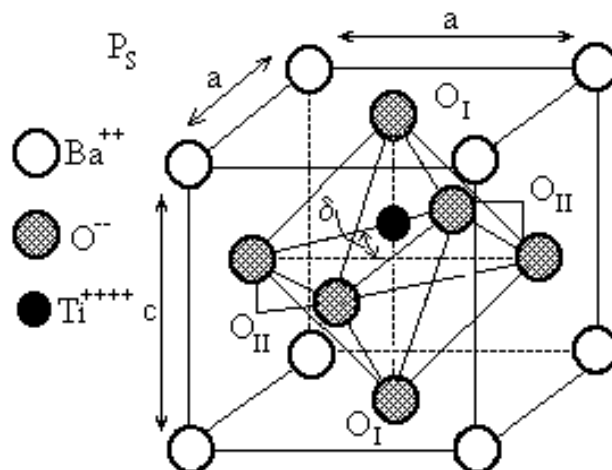


Рис.1. Кристалічна структура  $BaTiO_3$  при кімнатній температурі.

Специфіка фазових переходів в кристалах типу  $BaTiO_3$  та їх практичне застосування продовжують викликати інтерес до дослідження фізичних властивостей цього класу кристалів.

Добре відомо [1,2], що для кристалу  $BaTiO_3$  характерними є фазові переходи типу зміщення. Суттєвим для них є присутність активного зображення в коливному зображенні кристалу, яке визначається типом кристалічної структури [1-3].

В процесі теплового руху кристалу перетворюються не тільки координати атомів  $r$ , але і відповідним чином всі величини зміщень  $u(r, n)$ . Тобто, виходячи із концепції

$Q$ - або  $W_q$ -симетрії, інваріантно перетворювати кристал буде група симетрії, яка є підгрупою прямого добутку групи симетрії протокристалу  $G_0$  та групи симетрії модуляційної функції в термінах фазових множників  $G_{u(r)}$ .

Інваріантність протокристалу задають наступні співвідношення між штрихованими і не штрихованими координатами:

$$\begin{aligned} R_E r_j &= r_{j'} + u(g_E, j), \\ R_E n &= n' - u(g_E, j). \end{aligned} \quad (1)$$

Отже,  $g_E \in G_0$  належить класичній групі протокристалу. Величина  $u(g_E, j)$  компенсує зсув початку модуляційної хвилі та має різні значення для різних елементів симетрії та атомів.

Таким чином,

$$u(g_E, j) = R_E r_j - r_{j'} \quad (2)$$

Інваріантність векторного поля зміщень виражається як

$$\begin{aligned} R_E u_j(n, \tau) &= u_{j'}(n', \tau'), \\ \tau' &= R_d \tau. \end{aligned} \quad (3)$$

Тобто, елемент надпросторової групи  $G$  повинен задовольняти наступним умовам: по-перше,  $g_E \in G_0$ , тобто належить класичній групі симетрії протокристалу, і, по-друге, для комбінацій  $(R_E, R_d)$  повинно виконуватись обмеження, яке задається співвідношенням виду

$$R_E q - R_d q = B, \quad (4)$$

де  $B$  - вектор оберненої ґратки протокристалу [4-6].

Для визначення зображення, згідно якого перетворювалися б нормальні зміщення 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 в надпросторі  $V_E \oplus V_d$  так, що

$$g(r(n, j) + \sum_{b^*} f_j(b^*) \exp(ib^*(\Delta n - \tau)), \tau) = (r(n', j') + \sum_{b^*} f_j(b^*) \exp(ib^*(\Delta n' - \tau')), \tau'), \quad (5)$$

тоді

$$u_{j'}^\beta(n', \tau') = \sum_{\alpha} R_{\alpha\beta}^E u_j^\alpha(n, \tau). \quad (6)$$

Враховуючи вид розв'язків рівняння руху, а саме

$$u_j^\alpha(n, \tau) = A_j^\alpha(k, b^*) \exp(-i(kn - b^* \tau)), \quad (7)$$

останній вираз можна переписати наступним чином

$$A_{j'}^\beta(k, b^*) \times \exp(-i(kn' - b^* (\tau' + \Delta n'))) = \sum_\alpha R_{\alpha\beta}^E A_j^\alpha(k, b^*) \times \exp(-i(kn - b^* (\tau + \Delta n))). \quad (8)$$

В результаті перетворень симетрії сорт та позиції атомів зберігаються ( $m_j = m_{j'}, j = j'$ ), тоді

$$A_{j'}^\beta(k, b^*) \times \exp(-i(kn' - b^* (\tau' + \Delta n'))) = \sum_\alpha R_{\alpha\beta}^E A_j^\alpha(k, b^*) \times \exp(-i(R_E k(n' - u(g_E, j)) + R_d b^* \tau' + R_d b^* \Delta(n' - u(g_E, j)))). \quad (9)$$

Для подібних перетворень  $k' = R_E k$  [7], а отже, прийемо  $R_d b^* = b^*$ . Тоді отримаємо

$$A_{j'}^\beta(R_E k, R_d b^*) = \sum_\alpha R_{\alpha\beta}^E A_j^\alpha(k, b^*) \times \exp\{i(R_E k - R_d \Delta^* b^*) u(g_E, j)\}. \quad (10)$$

Введемо наступне позначення:

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{jj'}(k, b^*, g) = R_{\alpha\beta}^E \times \exp\{i(R_E k - R_d \Delta^* b^*) u(g_E, j)\}, \quad (11)$$

де матриця  $\Gamma_{\alpha\beta}^{jj'}(k, b^*, g)$  формує зображення групи хвильового вектора  $G_k$ .

Розмірність цієї матриці - ( $3s \times 3s$ ).

Для доведення припустимо, що  $g_1 = (R_E^{(1)}, R_d^{(1)})$  та  $g_2 = (R_E^{(2)}, R_d^{(2)})$  є елементами групи  $G_k$ . З одного боку маємо:

$$\begin{aligned} (r, \tau)_{j'} &= R_E^{(1)} r_j - u(g_E^{(1)}, j) + R_d^{(1)} \tau_j \\ (r, \tau)_{j''} &= R_E^{(2)} r_j - u(g_E^{(2)}, j') + R_d^{(2)} \tau_j \end{aligned} \quad (12)$$

Але з іншого

$$(r, \tau)_{j''} = R_E^{(2)} R_E^{(1)} r_j - u(g_E^{(2)}, j') - R_E^{(2)} u(g_E^{(1)}, j) + R_d^{(2)} R_d^{(1)} \tau_j, \quad (13)$$

де  $R_E^{(2)} u(g_E^{(1)}, j) + u(g_E^{(2)}, j') = u(g_E^{(2)} g_E^{(1)}, j)$ .

Із врахуванням цих співвідношень розглянемо добуток матриць:

$$\Gamma(k, b^*, g^{(1)}) \Gamma(k, b^*, g^{(2)}) = \sum_{j'} R_E^{(2)} \exp\{i(R_E^{(2)} k - \Delta^* R_d^{(2)} b^*) u(g_E^{(2)}, j')\} \times \exp\{i(R_E^{(1)} k - \Delta^* R_d^{(1)} b^*) u(g_E^{(1)}, j)\} \times \delta_{jj'} \delta_{j'' j'}. \quad (14)$$

Групу хвильового вектора  $G_k$  формують і ті елементи симетрії групи  $G$ , які не змінюють вектор  $k$ :  $R_E k = k$ . Крім того, відмінними від нуля є тільки такі власні вектори, що відносяться до даного  $k$ , для яких  $b^* = R_d b^*$ , тобто в одній зірці. В зв'язку із цим

$$\begin{aligned} & \Gamma(k, b^*, g^{(1)}) \Gamma(k, b^*, g^{(2)}) = \\ & = \sum_{j'} (R^{(1)} R^{(2)}) \delta_{jj'} \delta_{j'j''} \times \exp \{i(k - \Delta^* b^*) (u(g_E^{(1)}, j) + u(g_E^{(2)}, j'))\} = \\ & = \sum_{j'} (R^{(1)} R^{(2)}) \delta_{jj'} \delta_{j'j''} \times \exp \{i(k - \Delta^* b^*) u(g_E^{(2)} g_E^{(1)})\} = \Gamma(k, b^*, g^{(2)} g^{(1)}). \end{aligned} \quad (15)$$

Це показує, що матриці  $\Gamma_{\alpha\beta}^{jj'}(k, b^*, g^{(i)})$  формують унітарні зображення групи хвильового вектора  $G_k$ . Відомо, що сума діагональних елементів зображення утворює характер цього зображення, який можна обчислити наступним чином:

$$\chi_{\Gamma_i} = \chi(g_E, g_d) = \chi(R_E) \times \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \sum_j \exp \{i(k - \Delta^* b_i^*) u(g_E, j)\}, \quad (16)$$

де  $p$  – загальне число векторів модуляції,  $j$  – число елементів групи просторової симетрії.

Останнє співвідношення справджується для випадку симорфних груп, а також коли  $k$  розміщений або в центрі зони Бриллюєна, або на її границі. Ця можливість реалізується і при розгляді структури кристалу  $BaTiO_3$ .

Проведемо в надпросторовому підході класифікацію коливних мод у кристалі  $BaTiO_3$ . Розділити коливання за типами симетрії можна, визначивши скільки разів відповідне незвідне зображення  $\chi(R_E)$  міститься в повному зображенні  $\chi(q_E, q_d)$ .

Розглянемо дисперсійні вітки в точці  $\Gamma(k=0)$ . Група хвильового вектора  $G_k$  є повною надпросторовою групою. В центрі зони Бриллюєна її незвідні зображення співпадають з незвідними зображеннями кристалографічної групи  $O_h^1$ , яка має 10 незвідних зображень для  $k=0$ , з яких чотири  $(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4)$ -одномірні, два  $(\tau_5, \tau_6)$ -двомірні, чотири  $(\tau_7, \tau_8, \tau_9, \tau_{10})$ -трьохмірні. В класичному підході приходимо до механічного зображення наступного складу:

- на позиціях  $Ba(0,0,0)$  та  $Ti(a,a,a)$ :

$$d_m^k(Ba) = d_m^k(Ti) = \tau_{10}, \quad (17)$$

- на позиціях кисню  $O_1(a, a, 0)$ ,  $O_2(a, 0, a)$ ,  $O_3(0, a, a)$

$$d_m^k(O) = \tau_8 + 2\tau_{10}. \quad (18)$$

Таким чином, для структури  $BaTiO_3$  отримується механічне зображення наступного складу:

$$d_m^k(BaTiO_3) = \tau_8 + 4\tau_{10}. \quad (19)$$

В надпросторовому підході структуру даного об'єкта можна описати множиною з чотирьох векторів модуляції  $q_{000} = (0, 0, 0)$ ,  $q_{111} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ - одновірних та  $q_{110} = (\pi/a, \pi/a, 0)$  і  $q_{100} = (\pi/a, 0, 0)$ - трьохвірних.

Вважаємо, що кожне дійсне положення атома є результатом зміщення відносно свого положення рівноваги на величину  $u(g_E, j)$ , значення якої служить для узгодження трансляційних та точкових операцій симетрії при дії їх на модуляційні функції. Наприклад, якщо атом  $O_1$  переходить в атом  $O_2$ , то їх зміщення можуть відрізнятися одне від одного. Для цього вводимо додатково  $u(g_E, j)$ , різне для різних атомів та елементів симетрії. В результаті отримано розклад повного коливного зображення для структури кристалу титанату барію в концепції надпросторової симетрії. Оскільки в парафазії даний кристал є кубічним, то при цьому враховані всі 48 елементів симетрії, що є характерним для групи  $O_h^1$ .

Для позицій  $Ba(0, 0, 0)$  та  $Ti(a, a, a)$ , всі елементи симетрії переводять їх в себе і при цьому зображення матиме вигляд:

$$d_m^k(Ba) = d_m^k(Ti) = \tau_{10}. \quad (20)$$

Для атома кисню, який займає позиції в центрі граней, а саме позиції  $O_1(a, a, 0)$ ,  $O_2(a, 0, a)$ ,  $O_3(0, a, a)$ , дещо інша ситуація.

Коливне представлення визначається незвідними зображеннями, які вносять в нього ненульові вклади, тобто при цьому враховуються ті елементи симетрії, які переводять атом в себе. Цікавим є той факт, що для кисню, який займає різні позиції, елементи симетрії виявляються різними:

$O_1(a, a, 0)$	$O_2(a, 0, a) :$	$O_3(0, a, a)$
$h_1, h_2, h_3, h_4,$	$h_1, h_2, h_3, h_4,$	$h_1, h_2, h_3, h_4,$
$h_{13}, h_{14}, h_{15}, h_{16},$	$h_{21}, h_{22}, h_{23}, h_{24},$	$h_{17}, h_{18}, h_{19}, h_{20},$
$h_{25}, h_{26}, h_{27}, h_{28},$	$h_{25}, h_{26}, h_{27}, h_{28},$	$h_{25}, h_{26}, h_{27}, h_{28},$
$h_{37}, h_{38}, h_{39}, h_{40},$	$h_{45}, h_{46}, h_{47}, h_{48},$	$h_{41}, h_{42}, h_{43}, h_{44}.$

Розклад коливного зображення для атому кисню в різних позиціях є однаковим і має вигляд:

$$d_m^k(O)_i = \frac{1}{3}\tau_8 + \frac{2}{3}\tau_{10}, \quad (21)$$

що, в результаті, по атому кисню приводить до розкладу виду:

$$d_m^k(O) = \tau_8 + 2\tau_{10}. \quad (22)$$

В результаті для структури  $BaTiO_3$  в надпросторовому підході отримане механічне зображення, яке співпадає з таким у класичному випадку, а саме:

$$d_m^k(BaTiO_3) = \tau_{10}[Ba] + \tau_{10}[Ti] + (\tau_8 + 2\tau_{10})[O] = \tau_8 + 4\tau_{10}. \quad (23)$$

Отже, застосування концепції надпросторової симетрії дозволяє отримати розклад коливного зображення для кожного атома окремо, що дозволяє оцінити його вклад в коливання кристалічної ґратки.

### **Висновки**

Для випадку симорфних груп, а також коли хвильовий вектор розміщений або в центрі зони Бриллюєна, або на її границі отримане співвідношення для визначення характеру зображення.

Проведено послідовний аналіз нормальних мод та їх класифікація для кристалу  $BaTiO_3$  в точці Г.

В рамках концепції надпросторової симетрії на прикладі структури кристалу  $BaTiO_3$  вперше отримано механічне зображення, яке можна використовувати для вивчення фазових переходів в кристалі.

### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Сиротин Ю.М., Михельсон Л.М. Физика твердого тела, 1968.-т.10.-с.1843-1847.
2. Александров К.С., Зиненко В.И. Физика твердого тела, 1970.-т.12.-с.2092-2098.
3. Александров К.С., Зиненко В.И. В кн.: Фазовые переходы в кристаллах.- Красноярск, Ин-т физ. им. Л.В. Киренского СО АН СССР, 1975.-с.3-67.
4. Janner A., Janssen T. Phys.Rev.B.- 1977.-v.15, №2. – p.643-658.