



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

---

## Структура перовскита.

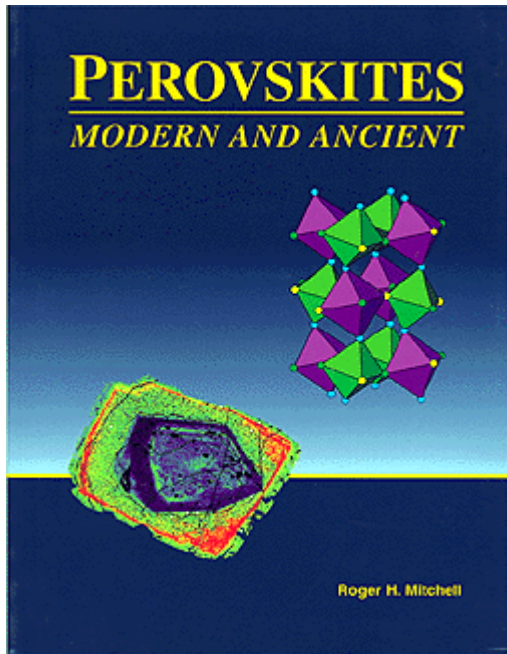
применение метода гомологии для индицирования  
рентгенограмм искаженных перовскитов

*version 1.1 @ 09.02.2011*

---

**Москва 2012**

# Введение



## Перовскиты:

- CMR-манганиты
- «классические» сегнетоэлектрики ( $\text{BaTiO}_3$ , PZT)
- сверхпроводники на основе  $\text{ABiO}_3$

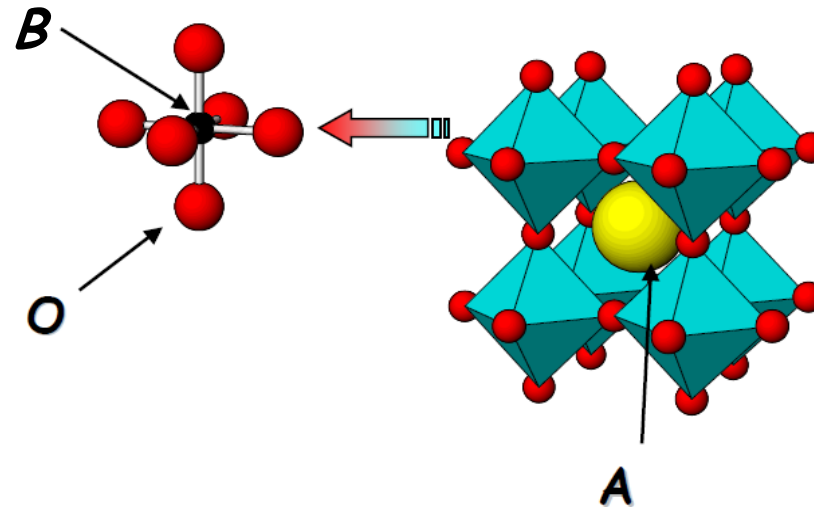
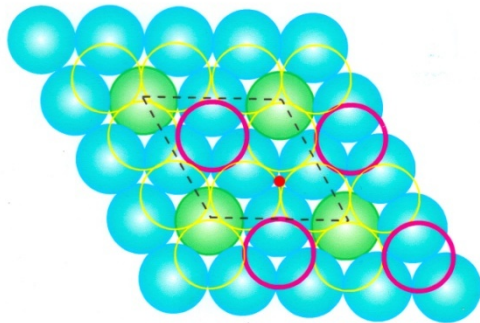
...

## Производные перовскита:

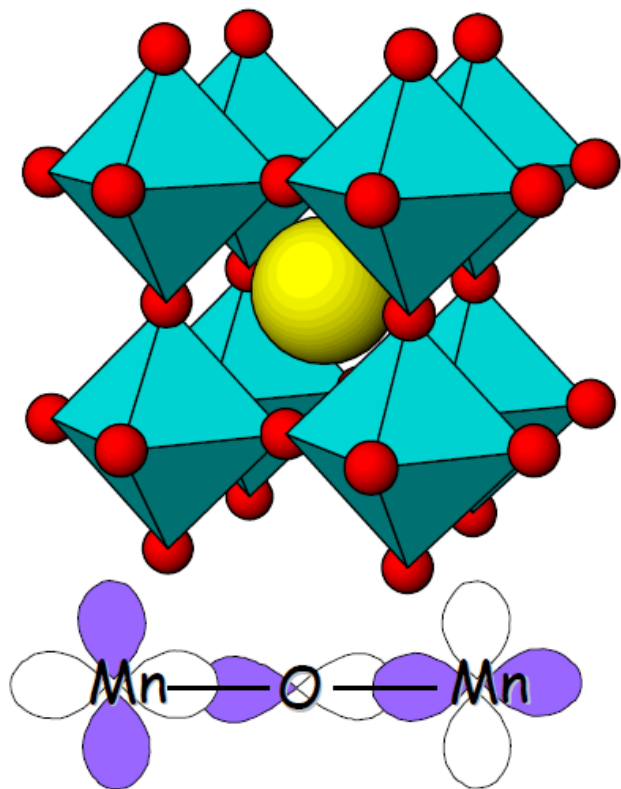
- ВТСП-купраты

...

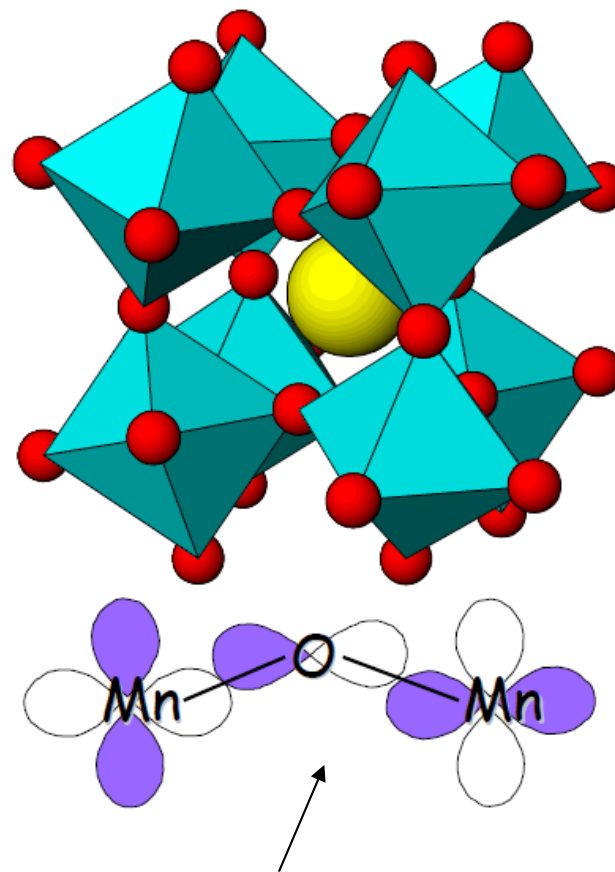
Плотнейшая упаковка слоев  $\text{AX}_3$



## Искажения структуры перовскита



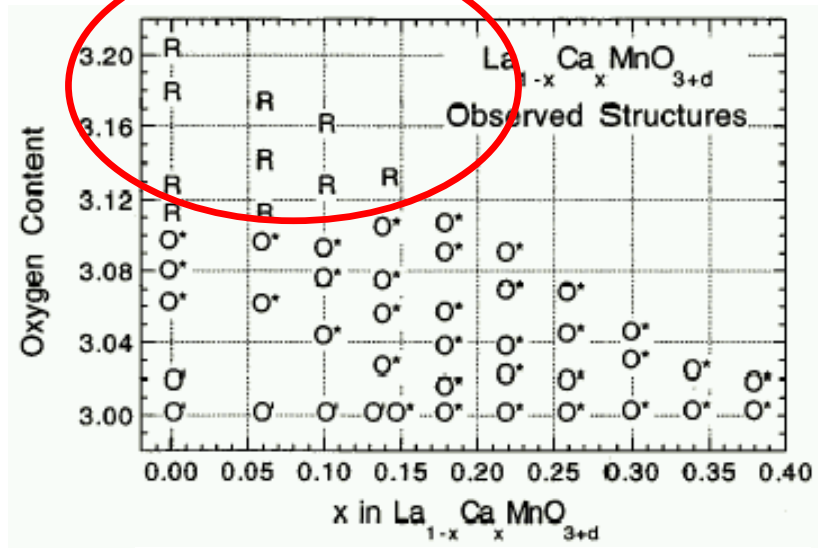
Кроме этого, симметрия накладывает ограничения на разрешенные магнитные структуры



угол Mn-O-Mn определяет:  
- магнитные взаимодействия (величину  $J$ )  
- ширину энергетических зон

...

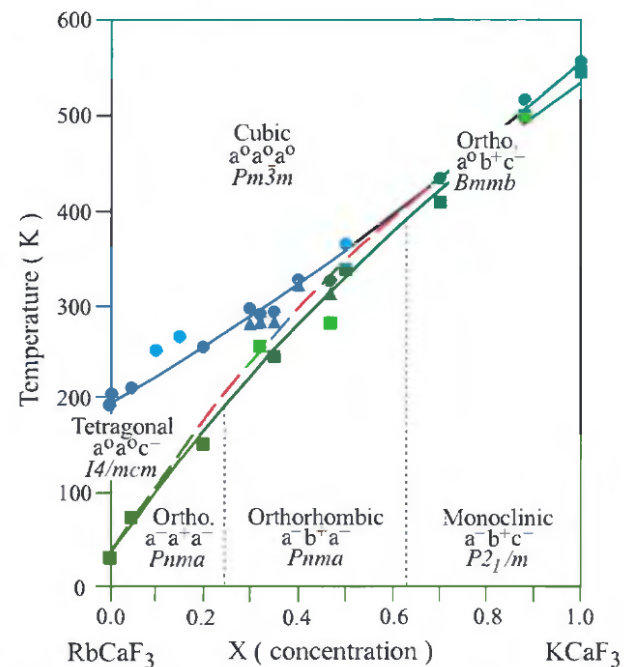
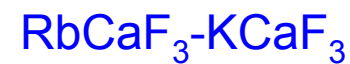
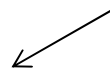
# Примеры



B.Dabrowski et al.,  
J. Solid State Chem., 146, 448 (1999)

$\delta$  реализуется посредством  
**КАТИОННЫХ** вакансий

$R = R\bar{3}c$   
 $O', O^* = Pnma (Pbnm)$



**Indexing is more an art than a science**  
**A. Le Bail**

## Методы индексирования рентгенограмм

1. Аналитические (вручную)
  2. Подбор изоструктурного соединения
  3. Автоиндексирование (программы)
  4. Метод гомологии
- три «классических» алгоритма  
(Treor / Ito / Dicvol)
- НОВЫЕ ПОДХОДЫ  
(SVD, NN, ...)
- 

Powder indexing is not like structure analysis, which works well on good data, and will usually get by on poor data given a little more time and attention. Powder indexing works beautifully on good data, but **with poor data it will usually not work at all.**

"Data accuracy for powder indexing" – R. Shirley - NBS Spec. Publ. 567 (1980)

## Метод гомологии

---

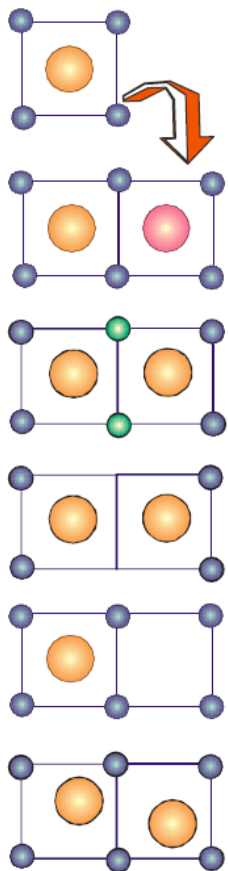
Нужно ли всегда применять “brute force” программы для автоматического индицирования или во многих случаях проблема может быть решена с применением карманного калькулятора, опираясь на знание кристаллохимии?

Можем ли мы извлечь полезную информацию из интенсивностей рефлексов для успешного индицирования рентгенограммы?

Можем ли предположить модель структуры при определении параметров элементарной ячейки?

**“homologos” – подобный (Greek)**

# Понятие «сверхструктура»



1. Упорядочение катионов

2. Упорядочение анионов

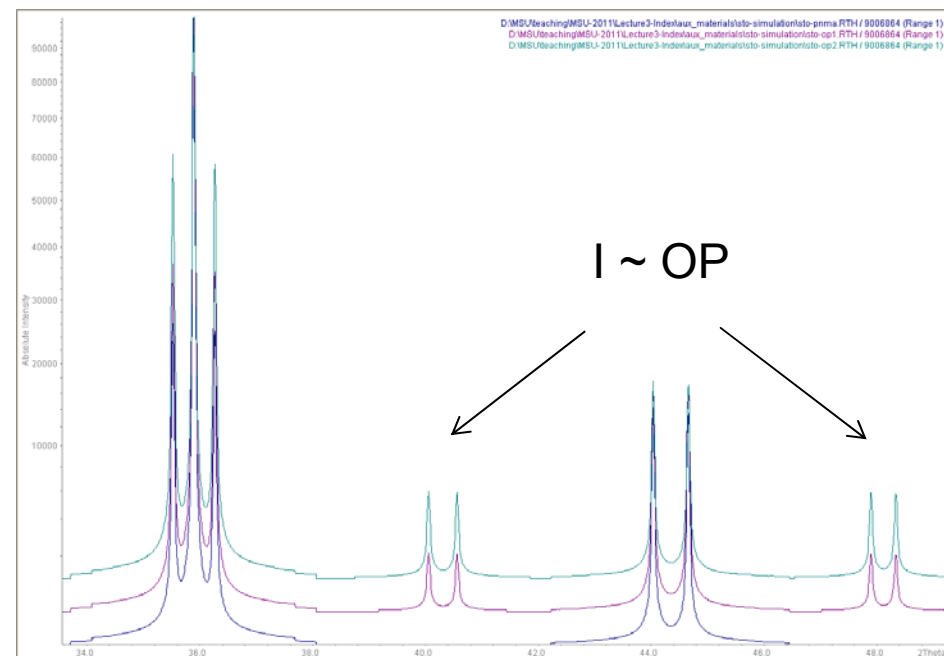
3. Вакансии в анионной подрешётке

4. Вакансии в катионной подрешётке

5. Смещения атомов из идеальных позиций

На дифрактограмме:

-расщепление  
«субструктурных» рефлексов  
-появление новых  
(«сверхструктурных») рефлексов



# Метод гомологии: алгоритм

---

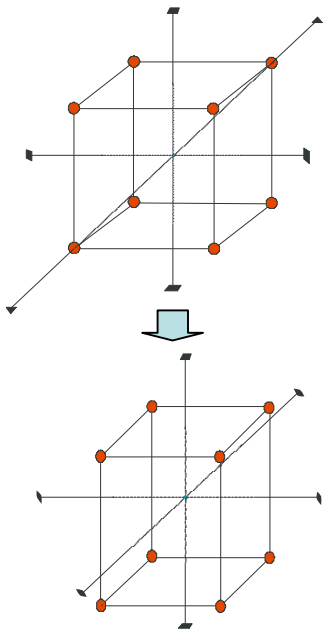
- соответствует реальной или гипотетической «высокотемпературной фазе»
1. Подбор субъячейки
  2. Определение типа искажения
  3. Проверка типа искажения  
(уточнение параметров элементарной ячейки)
  4. Индексирование сверхструктурных рефлексов

## ПО «Supercell»

реализовано два алгоритма:

- 1) "новая элементарная ячейка" ( $a' = ma_0...$ )
- 2) волновой вектор  
(подходит для модулированных структур)





$a=b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 куб перовскит  
 $a_{\text{sub}} \approx 3.8 \text{ \AA}$

## Тетрагональное искажение

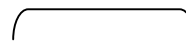
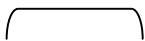
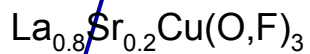
$$\begin{array}{l}
 100 \rightarrow 100 \\
 010 \rightarrow 010 \\
 001 \rightarrow 001
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 \rightarrow 100 \times 2 \\
 \rightarrow 001 \times 1
 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l}
 110 \rightarrow 110 \\
 011 \rightarrow 011 \\
 101 \rightarrow 101
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 \rightarrow 110 \times 1 \\
 \rightarrow 101 \times 2
 \end{array} \right.$$

$$111 \rightarrow 111$$

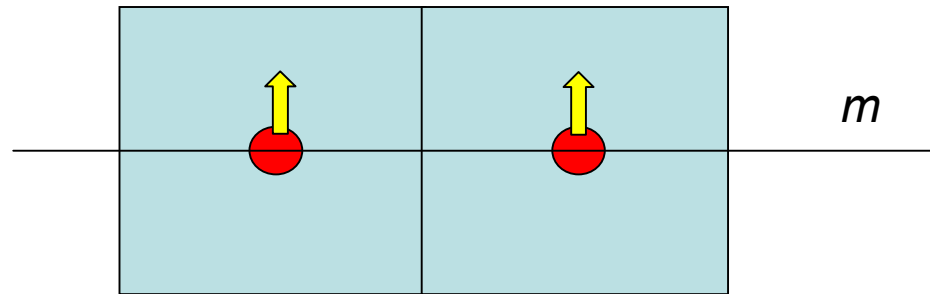
$$111 \rightarrow 111$$

$$111 \times 1$$

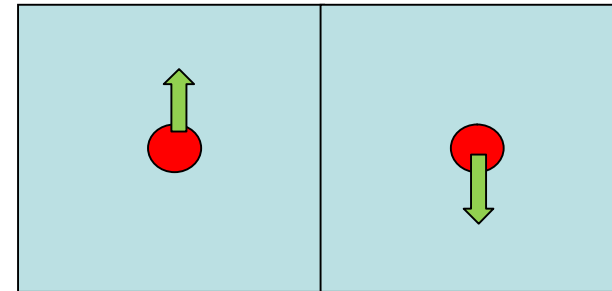


$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

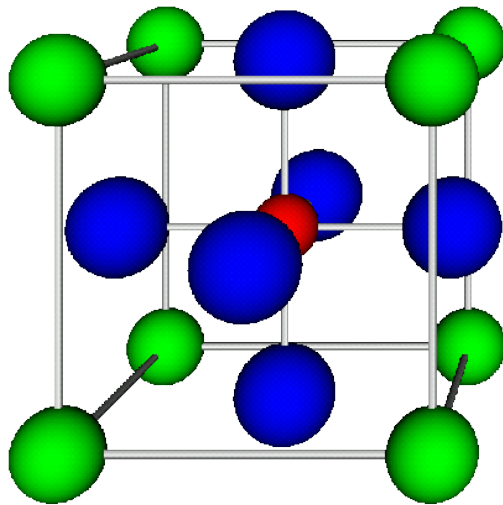
# Смещения атомов: (анти)сегнетоэлектрики



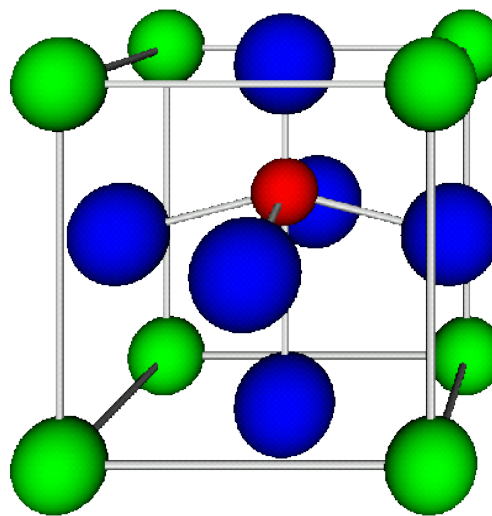
элементарная ячейка не меняется,  
но симметрия – меняется (понижается)



при **антисегнетоэлектрическом** переходе  
ячейка удваивается  
(если уже не была удвоена  
вследствие других эффектов)



**CUBIC**



**TETRAGONAL**

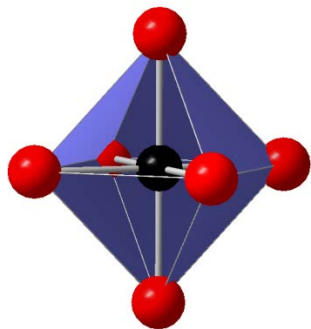
$\text{BaTiO}_3$ :

$T_c = 393\text{K}$

величина смещения  $\sim 0.1\text{\AA}$

# BaTiO<sub>3</sub>: структуры различных сегнетофаз

---

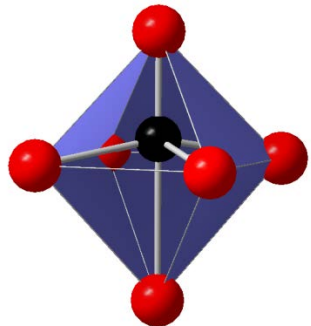


**Cubic (Pm3m)**

**T > 393 K**

**Ti-O Distances (Å)**

**6×2.00**



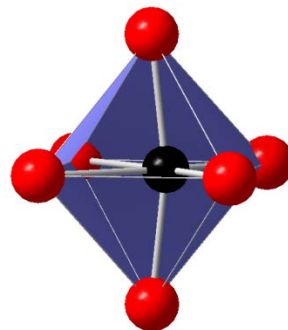
**Tetragonal (P4mm)**

**273 K < T < 393 K**

**Ti-O Distances (Å)**

**1.83, 4×2.00, 2.21**

*Toward a corner*



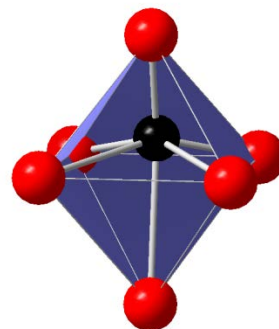
**Orthorhombic (Amm2)**

**183 K < T < 273 K**

**Ti-O Distances (Å)**

**2×1.87, 2×2.00, 2×2.17**

*Toward an edge*



**Rhombohedral (R3m)**

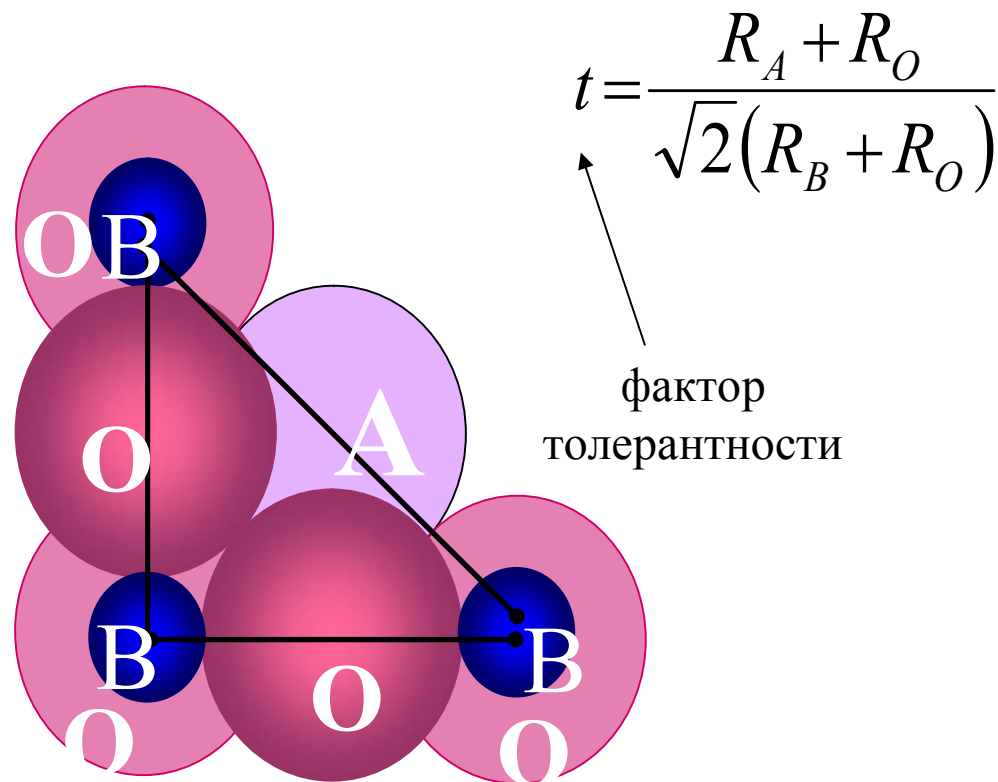
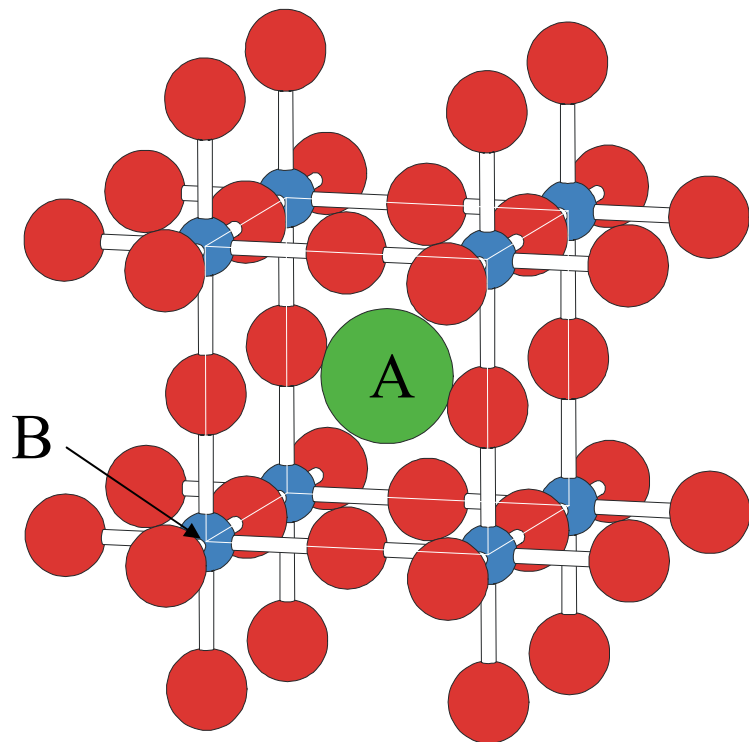
**T < 183 K**

**Ti-O Distances (Å)**

**3×1.88, 3×2.13**

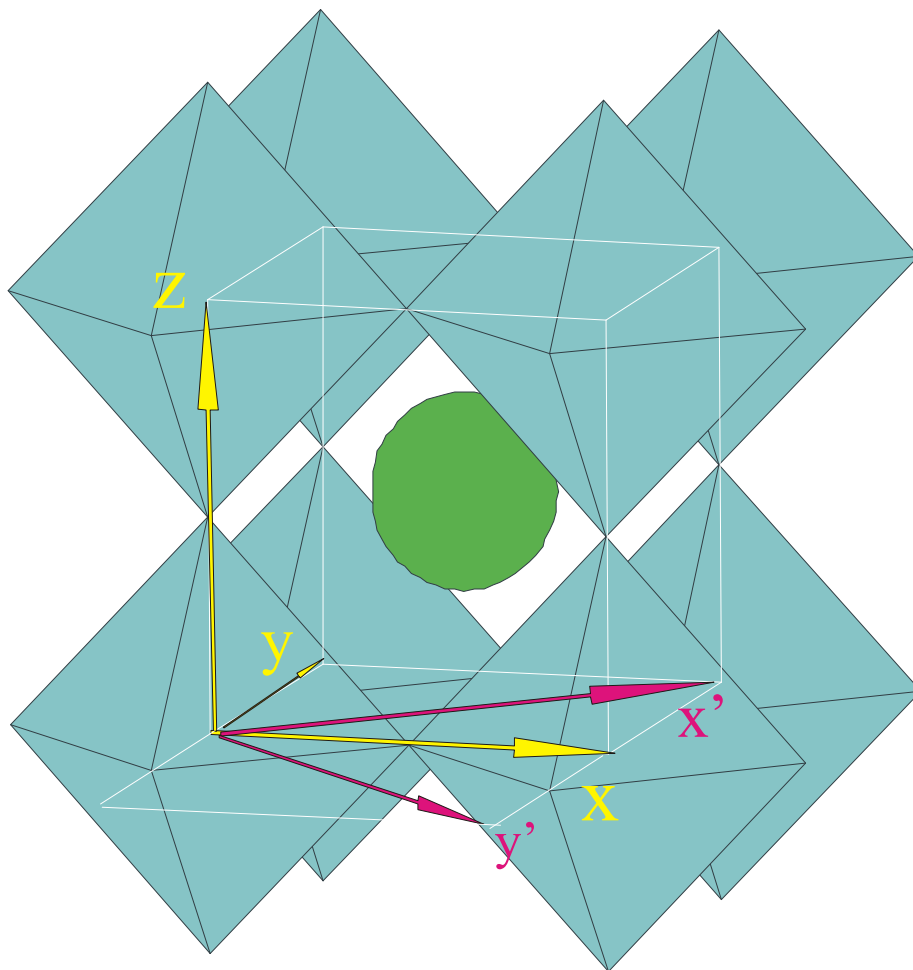
*Toward a face*

# Критерий устойчивости структуры перовскита (Гольдшмидта)



искажение структуры реализуется как **вращение октаэдров**

# Пример преобразования элементарной ячейки



$$x' = x + y$$

$$y' = x - y$$

$$z' = 2z$$

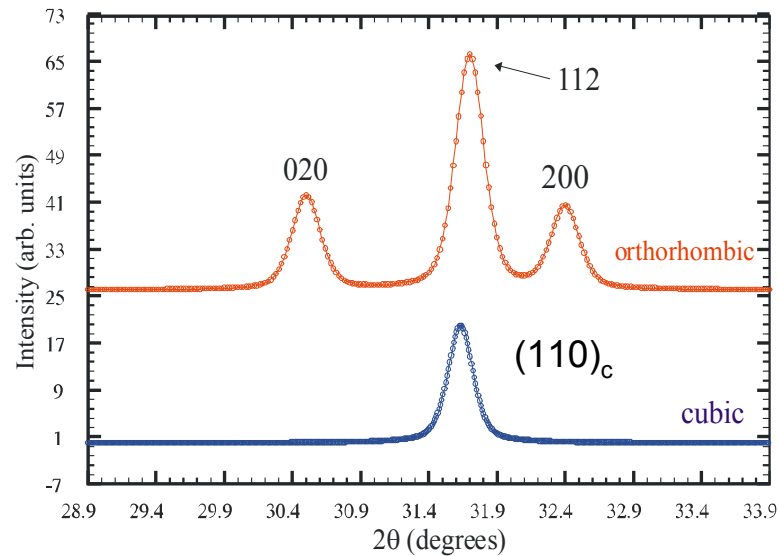
$$NEW = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} OLD$$

↖  
матрица перехода

например, искажение типа  $GdFeO_3$  (SG  $Pnma$ )

# Метод гомологии: преобразование различных векторов

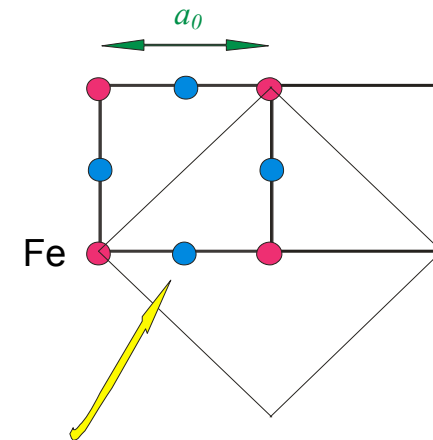
обратное пространство:  
преобразование индексов Миллера



- компоненты вектора  $\alpha$  преобразуются *обратно* к матрице  $A$  = преобразуются **контравариантно** при преобразовании базиса
- компоненты вектора  $\beta$  преобразуются с матрицей преобразования  $A$ , говорят, что эти компоненты **преобразуются ковариантно** при изменении базиса

прямое пространство:  
преобразование координат атомов

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$



$$O \left( \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \rightarrow \left( \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0 \right)$$

отношение интенсивностей  
рефлексов  $\sim$   
отношение факторов  
повторяемости

# Классификация искаженных перовскитов: нотация Глэзера

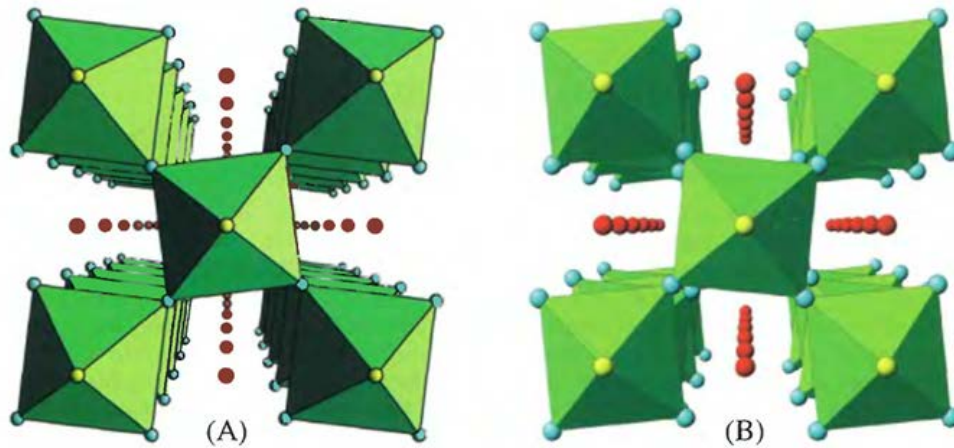
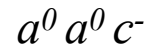
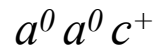


Fig. 2.1. Perspective views of: (A) the tilt system  $a^0 a^0 c^+$  generating the space group  $P4/mbm$  by in-phase tilting of octahedra; (B) the tilt system  $a^0 a^0 c^-$  generating the space group  $I4/mcm$  by anti-phase tilting of octahedra. A-site cations shown as red circles, X(1) anions as yellow circles and X(2) anions as blue circles.

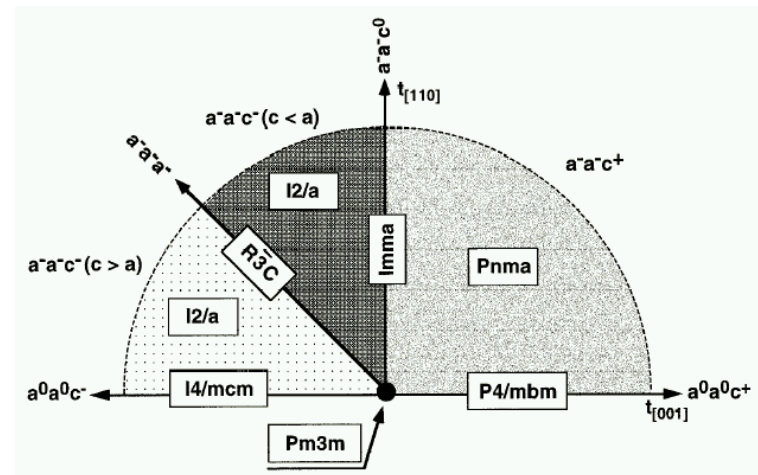


исходно Глэзером было предложено **23** системы (tilt systems)

*Acta Cryst.* (1997). B53, 44–66

## Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces

PATRICK M. WOODWARD†



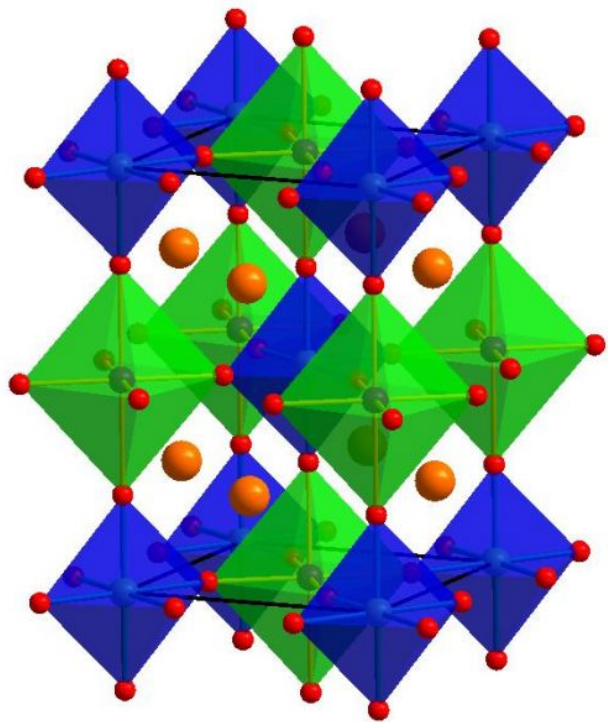
C. Ritter et al., *J. Solid State Chem.*, 127, 276 (1996)

## Упорядочение катионов

---

«обычный» вариант: упорядочение В-катионов вдоль  $\langle 111 \rangle$   
«двойные перовскиты» (double perovskites)

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : low-field CMR



движущая сила:

- разница в размере (ионном радиусе) В/В'
- разница в заряде В/В'
- различная типичная координация (JT...)

исключение:

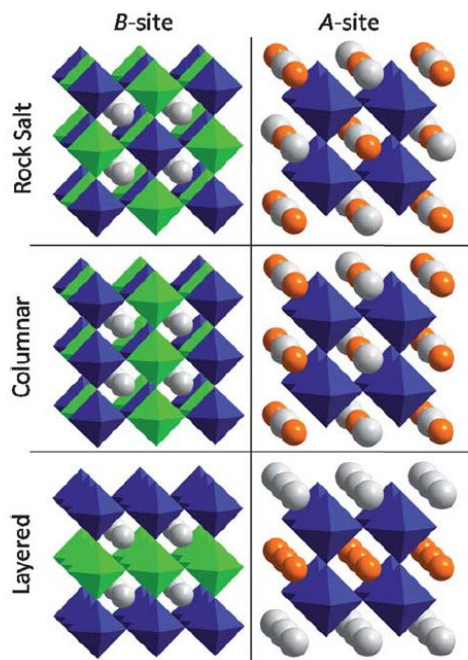
$\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ : упорядочение вдоль  $\langle 001 \rangle$  - пр. группа  $P2_1/m$

М.Т. Anderson, К.Р. Pоеppelmeier

Chem. Mater. 3, 476 (1991)



# Упорядочение катионов: продолжение



FEATURE ARTICLE

www.rsc.org/materials | Journal of Materials Chemistry

## Cation ordering in perovskites

Graham King and Patrick M. Woodward\*

Received 21st December 2009, Accepted 4th March 2010

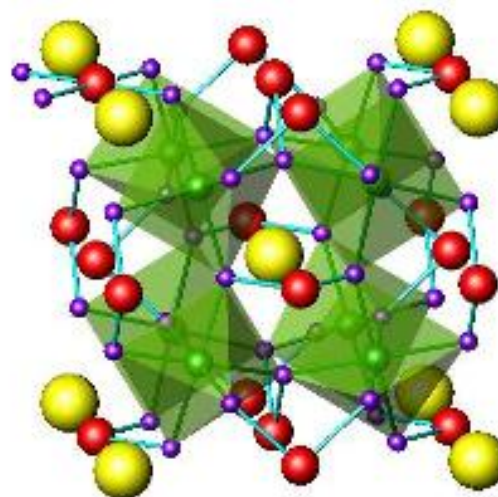
First published as an Advance Article on the web 15th April 2010

DOI: 10.1039/b926757c

Ordering type	Aristotype space group	Examples
B-site Rock salt	$Fm\bar{3}m$	$\text{Ba}_2\text{MgWO}_6$
Columnar	$P4/nmm$	$\text{NdSrMn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$
Layered	$P4/nmm$	$\text{La}_2\text{CuSnO}_6$
A-site Rock salt	$Fm\bar{3}m$	$\text{NaBaLiNiF}_6$
Columnar	$P4_2/nmc$	$\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$
Layered	$P4/nmm$	$\text{YBaMn}_2\text{O}_5$ $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ $\text{NaLaMgWO}_6$
Body centered	$Im\bar{3}$	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

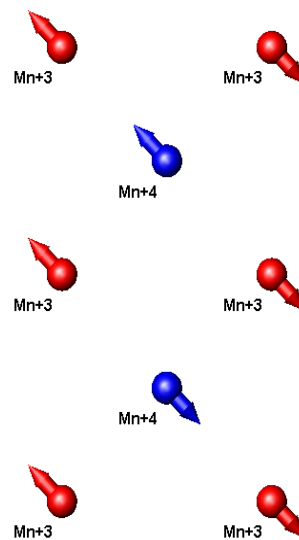
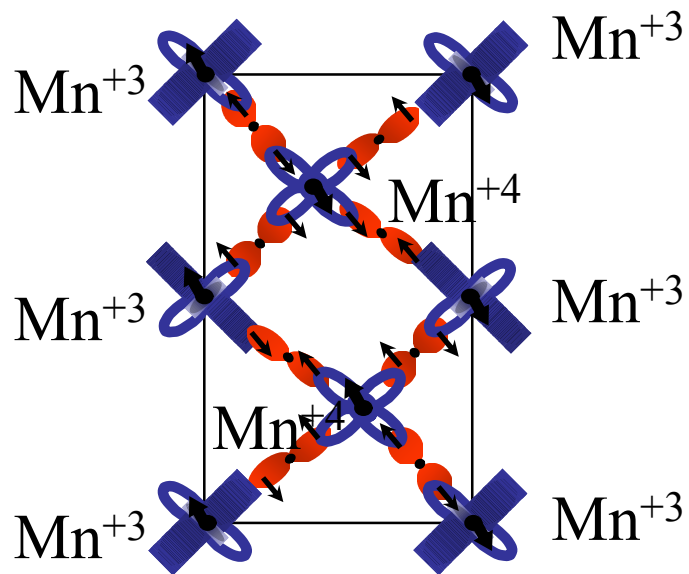
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : ultrahigh dielectric constant

$\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{12}$ : магнитные свойства, CMR...

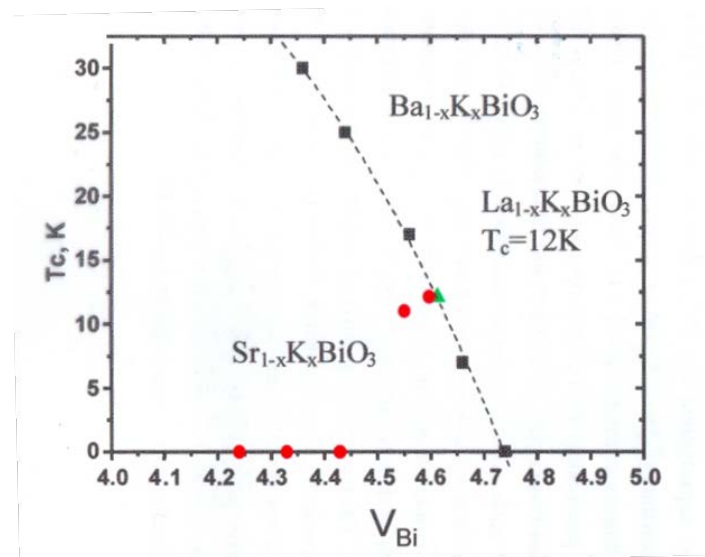
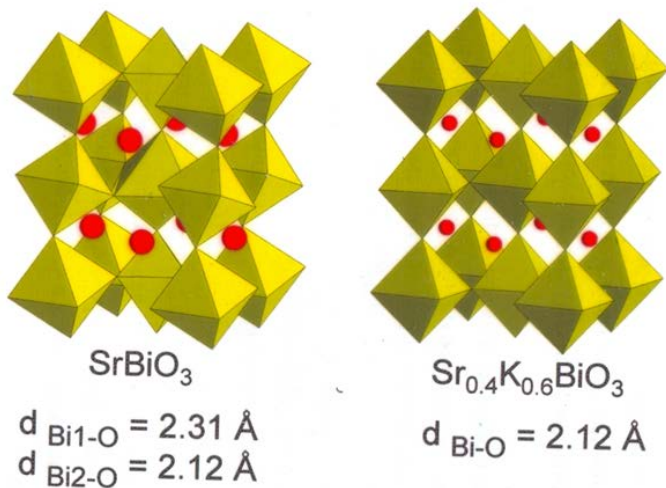


# Зарядовое упорядочение

классический пример №1:  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$



классический пример №2:  $\text{BaBiO}_3/\text{SrBiO}_3$

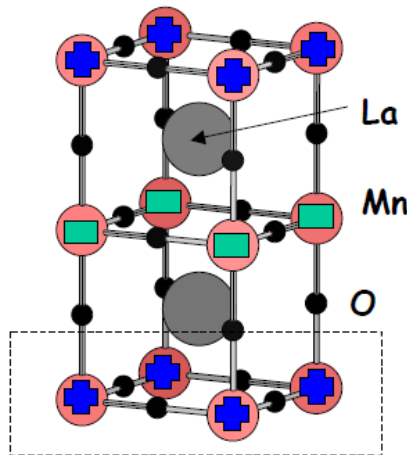


# Орбитальное упорядочение

классический пример -  $\text{LaMnO}_3$ :

иллюстрация - из лекций P.M. Woodward (Ohio State University)

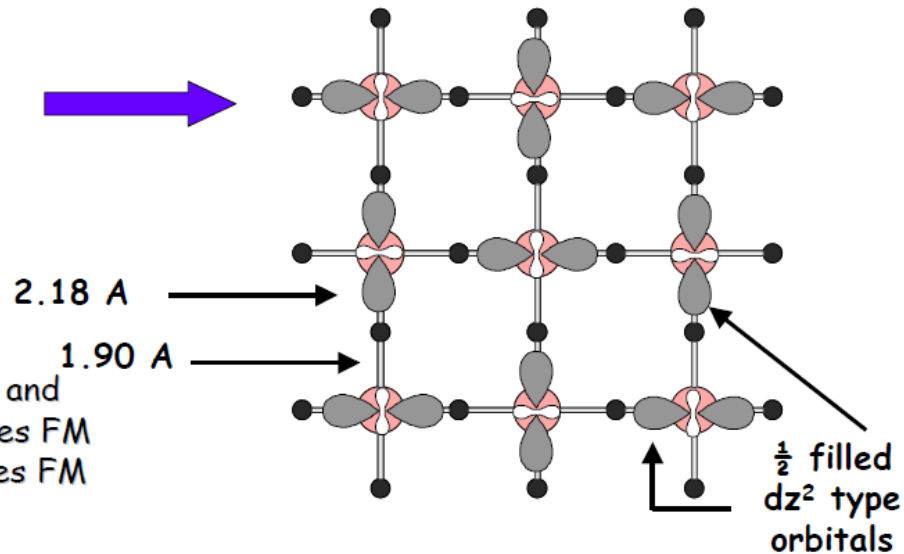
## Magnetic Ordering in $\text{LaMnO}_3$



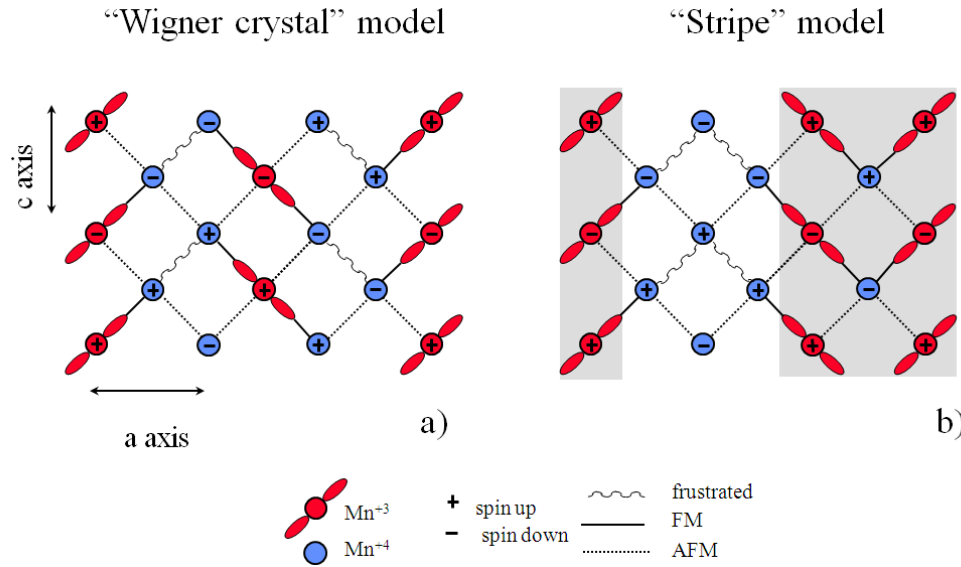
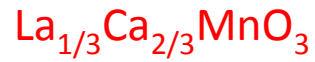
This structure is called the A-type AFM structure.

Overlap of  $\frac{1}{2}$  filled and empty  $e_g$  orbitals gives FM coupling and stabilizes FM layers.

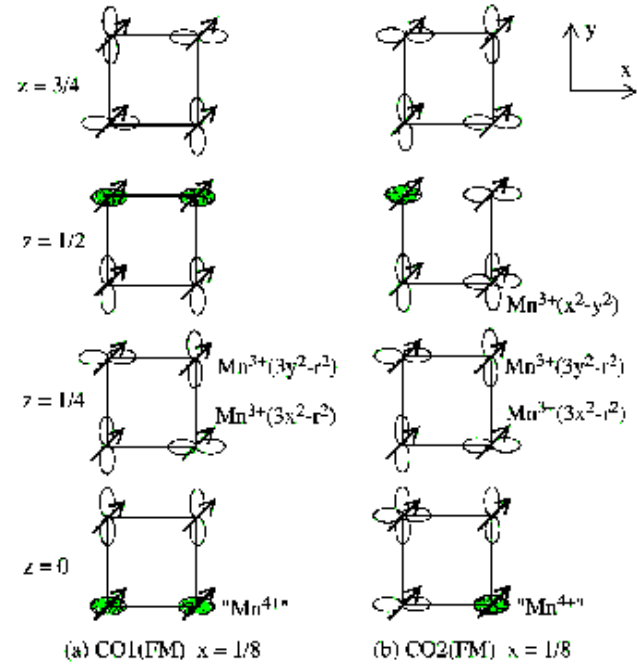
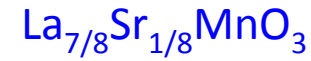
An interesting example that shows where the superexchange rules do not always lead to an AFM structure, with ferromagnetic nearest neighbor interactions is the magnetic structure of  $\text{LaMnO}_3$ . Which contains HS  $\text{Mn}^{3+}$ , a  $d^4$  ion with one electron in the  $e_g$  orbitals.



# Зарядовое / орбитальное упорядочение: более “замысловатые” примеры



P.G. Radaelli et al., Phys.Rev. B, 59, 14440 (1999)



T.Mizokawa, D.I.Khomskii, G.A.Sawatzky, Phys.Rev. B, 61, R3776-3779 (2000)

↑  
 “теоретические”  
 оптимальные структуры

## Переходы группа-подгруппа: пример

---



$Pnma$  (сокращенная запись) =  $P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$  (полная запись)

Три альтернативные установки:

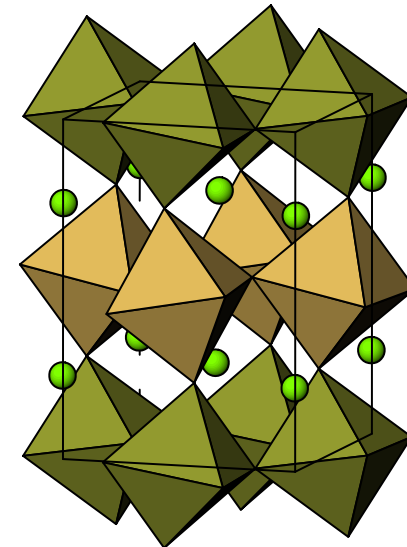
$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$  (стандартная) =  $Pnma$

$P 2_1/b 2_1/n 2_1/m$  (циклическая перестановка - 1) =  $Pbnt$

$P 2_1/m 2_1/c 2_1/n$  (циклическая перестановка - 2) =  $Pmcp$

то есть переход:

$Pnma (P 2_1/m 2_1/c 2_1/n) \rightarrow P 1 2_1/c 1 (P2_1/c)$



## Как найти координаты атомов в сверхструктуре

Пример:  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ :  $Pnma$  ( $Pm\bar{c}n$ )  $\rightarrow P2_1/c$   
без изменения размера элементарной ячейки

3 практических способа

- вручную (интернациональные таблицы++)
- “Cryscon” и т.п.
- программы теоретико-группового анализа ФП (см. ниже)

$Pnma$ :

Mn @ 4b {  $(00\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}00) + (0\frac{1}{2}0) + (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  }

$Pm\bar{c}n$ :

[для этой позиции так получилось что координаты при цикл. перестановке не изменяются]

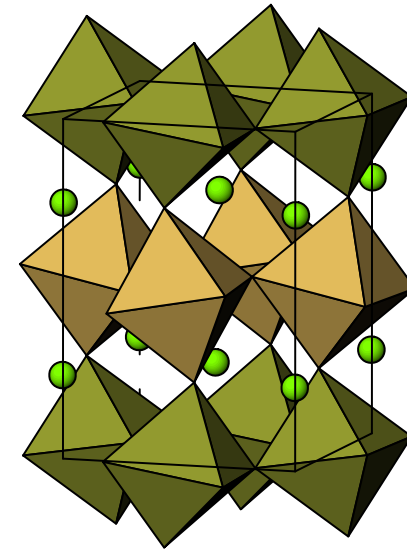
Mn @ 4b {  $(00\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}00) + (0\frac{1}{2}0) + (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  }

$P2_1/c$ : **две позиции**

(2b):  $(\frac{1}{2}00) + (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

(2a):  $(0\frac{1}{2}0) + (00\frac{1}{2})$

аналогично расщепляются позиции кислорода  
(не все)



При увеличении ячейки в ручном способе появляется дополнительная стадия  
– преобразование координат с помощью обратной матрицы перехода

# BVS (Bond Valence Sum)

количественная оценка корреляции

«степень окисления - межатомные расстояния»

$$BVS = \sum_{i=1}^{CN} \exp \frac{(R_0 - R_i)}{B}$$

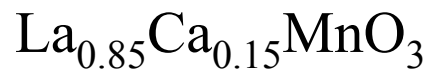
bond valence

-  $R_0$  задана для пары катион-анион

-  $B = 0.37$  («универсальная константа»)

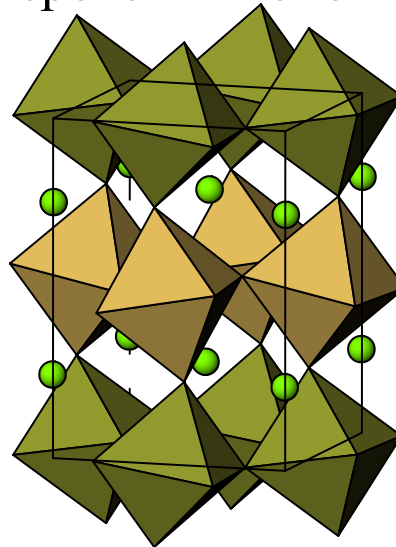
- используется для предсказания структур (**Spuds**) и  
(в некоторой форме) как потенциал взаимодействия при  
расчетах методом молекулярной динамики (**AixxCad**)

- ненадежен в случае Ян-Теллеровских ионов



$P2_1/c$

дифракция нейтронов



$$\text{Mn}^{+3} : BVS = +3.06$$

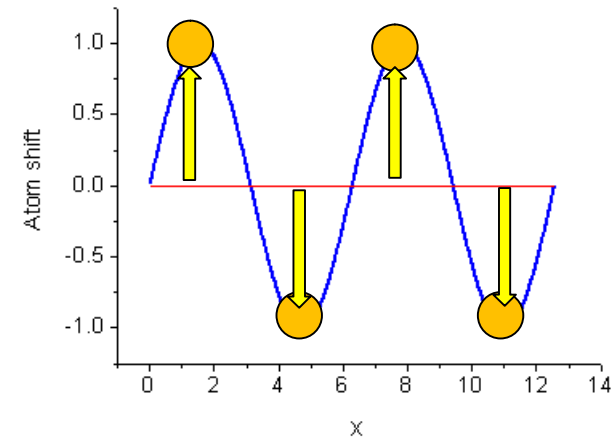
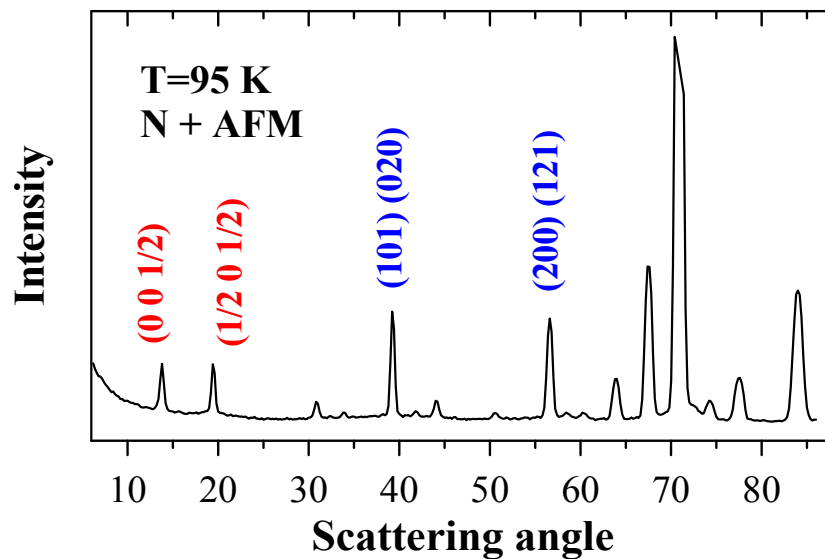
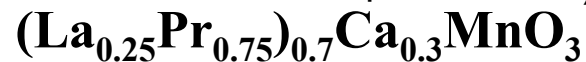
$$\text{Mn}^{+3} + \text{Mn}^{+4} : BVS = +3.24$$

# Концепция "волнового вектора (магнитной) структуры"

МОЖНО ВМЕСТО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВОЙ ЯЧЕЙКИ УВЕЛИЧЕННОГО ОБЪЕМА ИСПОЛЬЗОВАТЬ ТУ ЖЕ ЯЧЕЙКУ И ДРОБНЫЕ ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА

$$Q = g + k$$

Пример (дифракция нейтронов –  
из лекций ОИЯИ)



описание – как  
«волна смещений атомов»

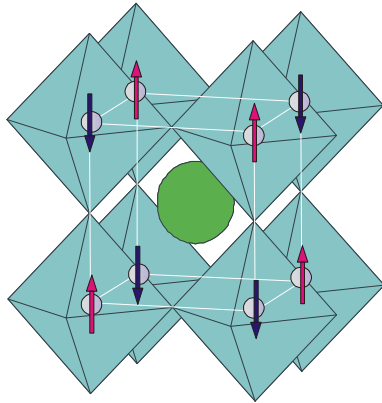
*(единственно возможна  
для несоразмерно  
модулированных структур)*



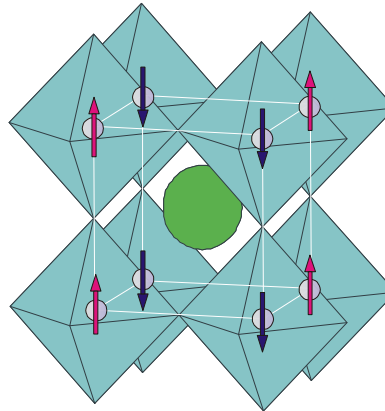
# Примеры

---

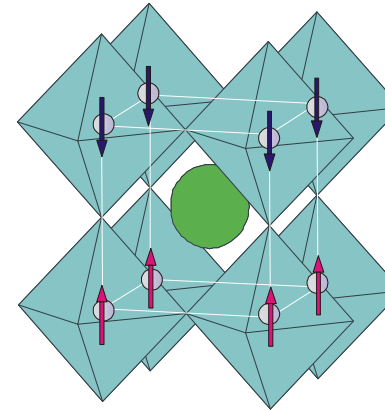
$$Q = g + k$$



G-type  
 $k = ( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} )$



C-type  
 $k = ( \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 )$



A-type  
 $k = ( 0 0 \frac{1}{2} )$

рассмотрение для атомных смещений и магнитных моментов аналогично, кроме деталей (вектор / псевдовектор...)

*Аксиальный вектор (англ. axial, осевой) или псевдовектор — величина, преобразующаяся как вектор при операциях поворота, но, в отличие от вектора, не меняющая свой знак при инверсии (обращении знака) координат.*

## Систематический подход к сверхструктуре (фазовые переходы)

---

Строгая математика -  
на теории фазовых переходов Ландау + теории групп

Идея: фазовый переход - по одному неприводимому представлению

Описано в справочнике:  
Isotropy subgroups of the 230 crystallographic space groups  
(Авторы: Harold T. Stokes, Dorian M. Hatch)

методы аналогичны классификации нормальных колебаний для  
ИК (Раман) - спектроскопии

*Harold T. Stokes, Dorian M. Hatch*  
*«Introduction to isotropy subgroups and displacive phase transitions»*

## Систематический подход к сверхструктуре: реализация

---

### Компьютерная программа: «Isotropy»

ISODISPLACE is a tool for exploring the structural distortion modes of crystalline materials. It **provides a user-friendly interface** to many of the algorithms used by the Isotropy Software Suite

<http://stokes.byu.edu/isodisplace.html>

Новый термин – «Distortion-Mode Rietveld Refinement»:

refines symmetry-motivated distortion-mode amplitudes  
rather than atomic xyz coordinates

### **ИЗОТРОПИИ ГРУППА**

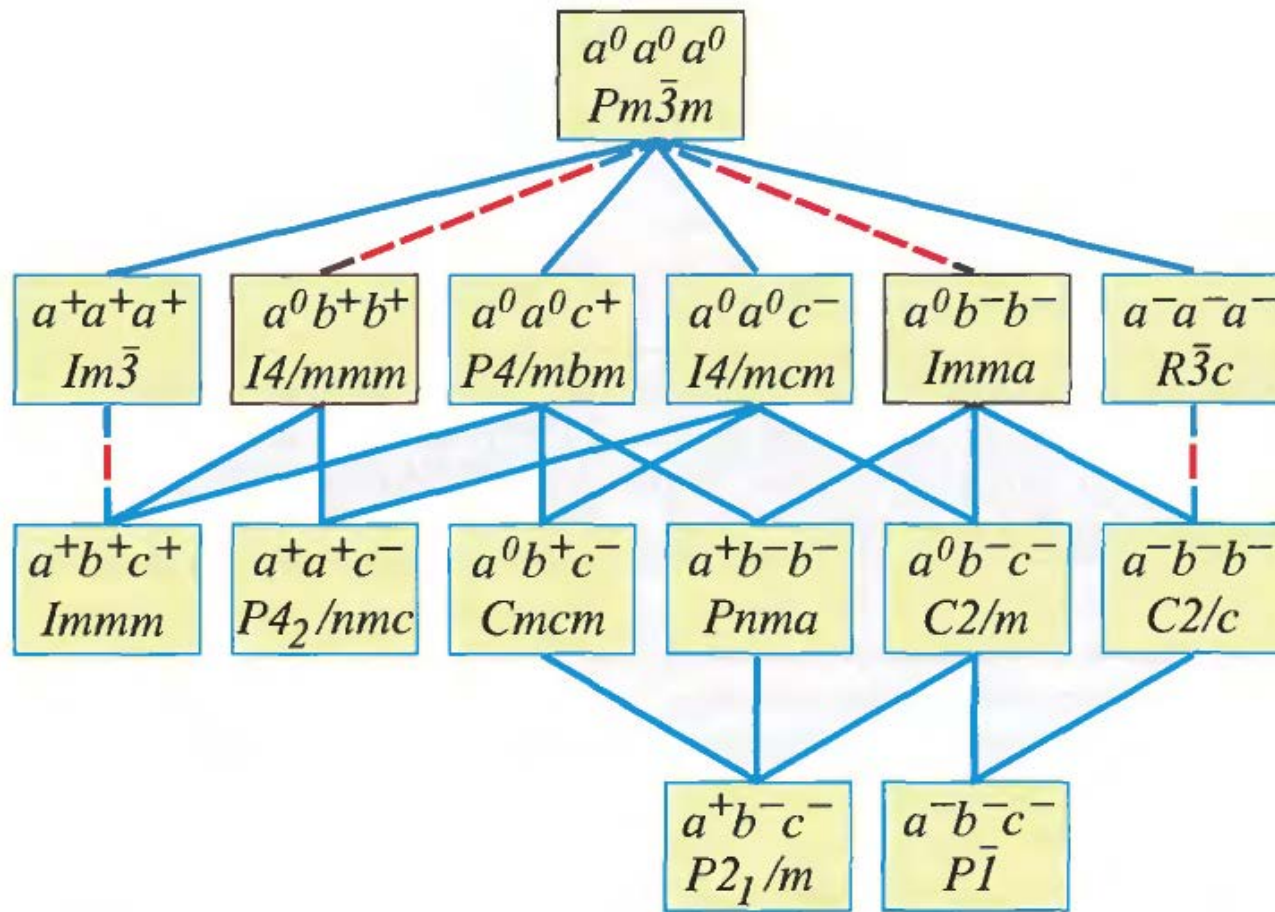
*множество  $G_x$  таких элементов заданной группы  $G$ , действующей на множестве  $M$  как группа преобразований, которые оставляют неподвижной точку  $x$ . Это множество оказывается подгруппой в  $G$  и называется группой изотропии точки  $x$ .*

*В этом же смысле употребляются термины:*

*стационарная подгруппа, стабилизатор,  $G$ -централизатор*

# Применение ТГ методов

Применение к перовскитам - "разрешенные" Глэзеровские системы (15)  
а не 23 формально существующие



# Системы с несколькими параметрами порядка?

Acta Crystallographica Section B  
Structural  
Science

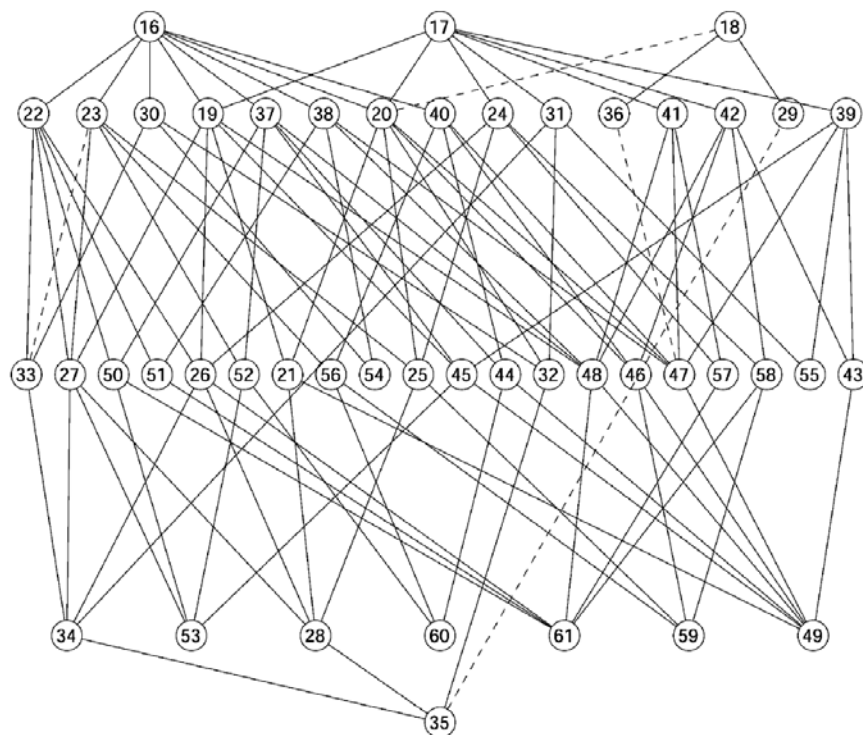
ISSN 0108-7681

## Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites

Harold T. Stokes,<sup>a\*</sup> Erich H. Kisi,<sup>b</sup> Dorian M. Hatch<sup>a</sup> and Christopher J. Howard<sup>c,d</sup>

Group-theoretical methods are used to analyze perovskite structures where both ferroelectric cation displacements and simple tilting of octahedral units are present. This results in a list of 40 different structures, each with a unique space-group

Received 6 June 2002  
Accepted 2 September 2002



**СПАСИБО  
ЗА ВНИМАНИЕ**