

УДК 548.24; 539.24

А. Т. Сенишин, Є. В. Півак, Л. О. Василечко,
 А. О. Матковський, М. Берковські*
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки
 *Інститут Фізики Польської Академії Наук

ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД $Pbnm - R-3c$ в $La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O_3$

© Сенишин А. Т., Півак Є. В., Василечко Л. О.,
 Матковський А. О., Берковські М., 2003

A. T. Senyshyn, Ye. V. Pivak, L.O. Vasylechko, A. O. Matkovskii, M. Berkowski $Pbnm - R-3c$ PHASE TRANSITION IN $La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O_3$

© Senyshyn A. T., Pivak Ye. V., Vasylechko L.O., Matkovskii A. O., Berkowski M., 2003

Методами високороздільної порошкової дифракції з використанням синхротронного випромінювання та ДТА/ДСК-аналізу досліджено структурні зміни при фазовому переході в кристалі $La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O_3$ при температурі 303 К. Зворотний фазовий перехід першого роду із гістерезисом 9 К проходить із зменшенням об'єму приведеної елементарної комірки ($\Delta V = -0.06\%$). Структура низькотемпературної фази належить до структурного типу $GdFeO_3$ (просторова група $Pbnm$, $Z=4$, $a=5.52736$ Å, $b=5.49163$ Å, $c=7.76852$ Å), тоді як структура високотемпературної фази є ромбоєдричною (просторова група $R-3c$, $Z=6$, $a=5.5226$ Å, $c=13.3757$ Å). Проаналізовано структурні зміни, що відбуваються в точці фазового переходу в катіонній та аніонній підгратках кристала.

Structural changes in $La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O_3$ at phase transition temperature 303 K were investigated by means of high – resolution powder diffraction technique using synchrotron radiation and DTA/DSC analysis. The first order phase transition shows reversible behaviour with the hysteresis equal to 5–10 K and causes decreasing the reduced elementary cell ($\Delta V = -0.06\%$). Low-temperature structure possesses $GdFeO_3$ structural type ($Pbnm$ space group, $Z=4$, $a=5.52736$ Å, $b=5.49163$ Å, $c=7.76852$ Å), whereas high – temperature structure belongs to rhombohedral structure ($R-3c$, $Z=6$, $a=5.5226$ Å, $c=13.3757$ Å). Structural changes in cation and anion sublattice have been analyzed at the phase transition point.

Вступ. Кристали зі структурою перовскиту завдяки своїм властивостям набули широкого застосування в різних галузях науки і техніки. Зокрема, кристали $NdGaO_3$ та $LaGaO_3$ використовуються як підкладковий матеріал для епітаксії високотемпературних надпровідникових та магнеторезистивних плівок [1, 2]. Нещодавно було повідомлено, що ортогалати Лантану [3, 4], Неодиму [5] та Празеодиму [6], леговані Стронцієм та Магнієм, виявляють високу іонну провідність при температурах 870-1070 К, що зумовлює їх активне застосування в паливних комірках. Характерними особливостями кристалів на основі $LaGaO_3$ є малий ступінь деформації перовскитної комірки, наявність фазових переходів у широкому діапазоні температур та пов'язана із цим сильна схильність до двійникування.

Відомо, що в точці структурного фазового переходу багато фізичних властивостей (теплоємність, діелектрична проникність, термічне розширення тощо) проявляють аномальну поведінку. Ця робота, яка є продовженням систематичних досліджень структурних особливостей рідкісноземельних галатів та алюмінатів зі структурою перовскіту, присвячена детальному дослідженню структурних змін, що відбуваються в точці фазового переходу в кристалі $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$.

Методика експерименту. Монокристали $\text{LaGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ (0.04 та 0.08 мас. % SrTiO_3) були вирощені методом Чохральського в Інституті фізики (м. Варшава, Польща). Найкращі результати були отримані при витягуванні кристалів $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ з розплаву із стехіометричною концентрацією Ga_2O_3 при швидкості витягування 1,2 мм/год в газовій атмосфері N_2/O_2 (99 та 1 об. %, відповідно). Методика вирощування кристалів детально описана в роботі [7].

Прецизійні дослідження структури $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ при кімнатній температурі були проведені методом високороздільної порошкової дифракції (ВРПД) з використанням синхротронного випромінювання. Рентгеноструктурні експерименти проводилися на порошковому дифрактометрі фірми STOE на дослідницькій станції B2 (HASYLAB/DESY, Гамбург, Німеччина). Довжина хвилі рентгенівського випромінювання, уточнена за п'ятьма рефлексами кремнієвого стандарту, становила 1.12435 Å. Всі вимірювання проводилися в геометрії Бреґга – Брентано. Дифракційна картина була знята при кімнатній температурі в діапазоні кутів 2θ 16.000° – 66.356° з кроком 0.004° . Аналіз одержаних даних був проведений повнопрофільним методом Рітвельда з застосування програмного пакету WinCSD [8].

Калориметричні дослідження кристала $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ (диференціальний термічний аналіз та диференціальна скануюча калориметрія, ДТА/ДСК) проводилися на установці STA 409 NETZSCH (нагрівач SiC) в проточній атмосфері очищеного аргону. Швидкість нагрівання була постійною і становила 10.0 К/хв.

Результати та їх обговорення. Рентгенівський фазовий аналіз зразка $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ вказував на перовскитоподібну структуру кристала; жодних рефлексів інших фаз не було виявлено. Деформація та часткове розщеплення піків на дифрактограмі свідчили про відхилення від ідеальної кубічної перовскитної структури. Однак, внаслідок накладання великої кількості рефлексів, встановити характер деформації не вдалося. Спроби уточнення кристалічної структури в одній із можливих просторових груп ($Pbnt$, $R-3c$, $P2/c$, $Imma$) також виявилися безуспішними.

З метою розділення рефлексів, що перекриваються, був проведений експеримент з ВРПД в синхротронній лабораторії HASYLAB. Завдяки надзвичайно високій колімації пучка синхротронного випромінювання, напівширина дифракційних рефлексів становила 0.015 – 0.025° (рис. 1), що дозволило однозначно розділити всі рефлекси дифрактограми та визначити їх положення і інтенсивність. (Типові значення напівширин рефлексів для стандартних рентгенівських дифрактометрів становлять 0.12 – 0.25°). Характер розщеплення основних рефлексів на дифрактограмі, їх кількість та відносна інтенсивність не відповідали жодному із відомих типів деформації перовскитної структури. Індексуювання дифрактограми показало, що деякі із рефлексів індексуються в орторомбічній (**Op**) просторовій групі $Pbnt$, тоді як інші - в ромбодричній (**Pd**) $R-3c$.

Одночасне співіснування в досліджуваному зразку двох фаз із спорідненими перовскитоподібними структурами можна було пояснити двома причинами: 1 – неоднорідністю хімічного складу зразка та наявністю в кристалі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ двох типів доменів із різним співвідношенням катіонів; 2 – структурним фазовим переходом у кристалі $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ при температурі 303 К.

In situ дифракційні дослідження, проведені в діапазоні температур 270 – 320 К, підтвердили однорідність хімічного складу зразка $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ та однозначно вказали на наявність фазового переходу при температурі 303 К. При охолодженні зразка від 303 К до 273 К спостерігалось зменшення інтенсивності рефлексів **Рд** фази та подальше їх повне зникнення; при $T \leq 292$ К існує лише низькотемпературна (**НТ**) орторомбічна фаза $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$. Фазовий перехід є оборотним: повторне підвищення температури знову спричиняє появу рефлексів високотемпературної (**ВТ**) ромбоєдричної фази, яка стає переважаючою при температурах, вищих за 310 К (рис. 1). Порівняння дифракційних картин, отриманих при охолодженні та подальшому нагріванні зразка показало, що фазовий перехід відбувається із незначним гістерезисом в 5-10 К. В діапазоні температур 290 – 315 К при фазовому переході спостерігається співіснування **Ор** та **Рд** фаз $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$. Подібне співіснування двох фаз при фазовому переході *Pbnt* – *R-3c* спостерігалось в системі $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$ [9], хоча в останньому випадку температурний інтервал існування двофазної області був значно ширшим.

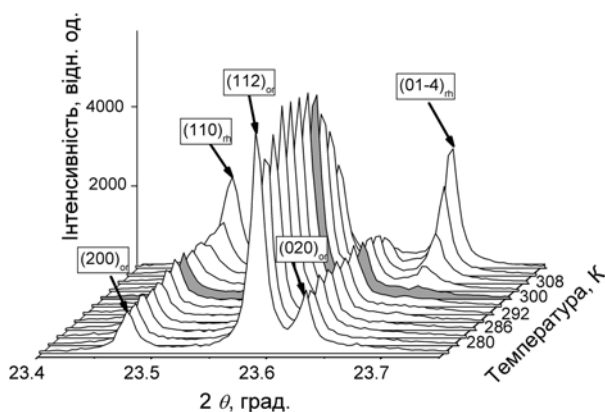


Рис. 1. Температурна еволюція рефлексів $(200) + (112) + (020)$ **Ор** фази та $(110) + (01-4)$ рефлексів **Рд** фази кристала $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ при нагріванні від 277 К до 315 К.

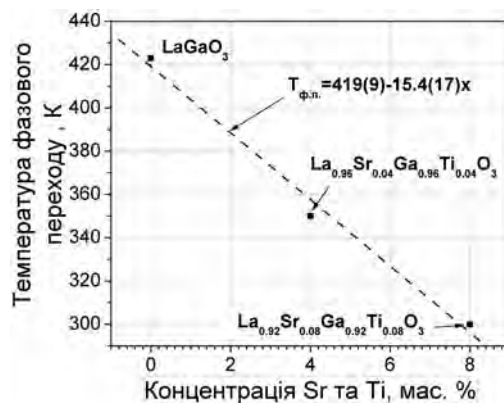


Рис. 2. Залежність температури фазового переходу в системі $\text{LaGaO}_3 - \text{SrTiO}_3$ від вмісту SrTiO_3

Калориметричні дослідження кристала $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ підтвердили наявність оборотного структурного фазового переходу при КТ з гістерезисом в 9 К. При нагріванні на кривих ДТА спостерігався чіткий ендотермічний сигнал при 306 К; відповідний екзотермічний сигнал спостерігався при охолодженні при 297 К.

Зменшення температури фазового переходу *Pbnt* – *R-3c* із 423 К для чистого LaGaO_3 [10] до 303 К у випадку $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ пояснюється впливом заміщення катіонів в R- та В-позиціях на ступінь деформації перовскитної структури. Заміщення Лантану Стронцієм та Галію Магнієм зумовлює зростання середнього радіуса R-катіону та зменшення відповідного радіуса В-катіону.

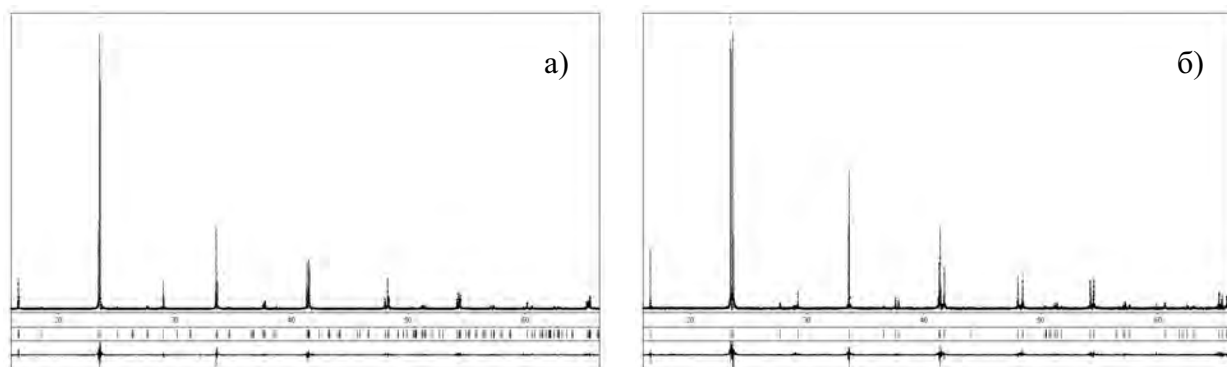


Рис. 3. Графічні результати уточнення *Op* та *Pd* структур $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда при температурі 300 К; *a* – низькотемпературна фаза (просторова група *Pbnm*); *б* – високотемпературна фаза (просторова група *R-3c*). Наведені експериментальні та розраховані дифрактограми, різницеві профілі, а також положення дифракційних максимумів.

Таблиця 1

Структурні параметри низько - та високотемпературної модифікацій
 $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$

АТОМИ		<i>Pbnm</i>	АТОМИ		<i>R-3c</i>
	<i>a</i> , Å	5.52769(3)	<i>a</i> , Å		5.52430(5)
	<i>b</i> , Å	5.49167(3)			
	<i>c</i> , Å	7.76806(5)	<i>c</i> , Å		13.3709(1)
	<i>V</i> , Å ³	235.809(4)	<i>V</i> , Å ³		353.38(1)
La (Sr), 4 <i>c</i>	<i>x</i>	-0.0028 (5)	La (Sr), 6 <i>a</i>	<i>x</i>	0
	<i>y</i>	0.0128(3)		<i>y</i>	0
	<i>z</i>	¼		<i>z</i>	¼
	<i>B(is/eq)*</i>	0.79(5)		<i>B(is/eq)</i>	0.90(8)
Ga (Ti), 4 <i>b</i>	<i>x</i>	½	Ga (Ti), 6 <i>b</i>	<i>x</i>	0
	<i>y</i>	0		<i>y</i>	0
	<i>z</i>	0		<i>z</i>	0
	<i>B(is/eq)</i>	0.80(10)		<i>B(is/eq)</i>	0.84(14)
O1, 4 <i>c</i>	<i>x</i>	0.066(3)	O, 18 <i>e</i>	<i>x</i>	0.562(3)
	<i>y</i>	0.497(4)		<i>y</i>	0
	<i>z</i>	¼		<i>z</i>	¼
	<i>B(is/eq)</i>	2.6(7)		<i>B(is/eq)</i>	2.8(8)
O2, 8 <i>d</i>	<i>x</i>	-0.273(3)			
	<i>y</i>	0.272(4)			
	<i>z</i>	0.033(2)			
	<i>B(is/eq)</i>	2.6(5)			
	<i>R_I</i>	0.056	<i>R_I</i>		0.086
	<i>R_P</i>	0.134	<i>R_P</i>		0.1974

* $B(\text{eq}) = 1/3[B_{11} a^2 a_2 + \dots 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)]$

**Анізотропні параметри зміщення для катіонів
в структурах $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$**

Просторова група	Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
$Pbnm$	La (Sr)	0.81(8)	0.87(9)	0.70(9)	0.1(3)	0	0
	Ga (Ti)	1.0(2)	0.6(2)	0.9(2)	-0.3(5)	-0.2(3)	-0.0(2)
$R-3c$	La (Sr)	0.80(10)	B_{11}	1.09(13)	$\frac{1}{2}B_{11}$	0	0
	Ga (Ti)	0.9(2)	B_{11}	0.8(2)	$\frac{1}{2}B_{11}$	0	0

$$T = \exp[-1/4(B_{11} a^2 h_2 + \dots 2B_{23} b^* c^* k l)]$$

Як результат, значення толеранс-фактору $t = \frac{R_R + R_X}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_X)}$, що характеризує ступінь

деформації перовскитної структури і для ідеальної кубічної структури перовскиту повинен становити 1 [11], зростає від 0.966 в LaGaO_3 до 0.969 в $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$. Для розрахунку використовувались такі значення іонних радіусів [12]: $R(\text{La}^{+3}) = 1.36 \text{ \AA}$, $R(\text{Sr}^{+2}) = 1.44 \text{ \AA}$ для КЧ=12, $R(\text{Ga}^{+3}) = 0.62 \text{ \AA}$, $R(\text{Ti}^{+4}) = 0.605 \text{ \AA}$ для КЧ=6, $R(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$.

Зменшення ступеня деформації перовскитної структури закономірно призводить до зниження температури фазового переходу в системі $\text{LaGaO}_3 - \text{SrTiO}_3$ (рис. 2).

Уточнення кристалічних структур **Op** та **Pd** фаз у точці фазового переходу при кімнатній температурі було проведено повнопрофільним методом Рітвельда. З цією метою, перед початком уточнення **Op** структури рефлекси **Pd** фази були видалені з експериментальної дифрактограми за допомогою програми профільного аналізу PROFAN [8]. Для уточнення **Pd** структури з дифрактограми попередньо були видалені рефлекси **Op** фази. Як вихідні моделі для уточнення структур в просторових групах $Pbnm$ та $R-3c$ були вибрані параметри атомів в структурі LaGaO_3 300 К та 673 К, відповідно [10]. Результати уточнення структур зображені на рис. 3 та в табл. 1 – 2.

Елементарні комірки **Op** та **Pd** фаз $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$, а також їх взаємозв'язок із перовскитною псевдо-коміркою, що фактично збігається із многогранником $[\text{RGA}_8]$, показані на рис. 4.

Ромбодричному типу деформації перовскитної структури відповідає псевдокомірка у вигляді ромбоєдра ($a_p = b_p = c_p$, $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p \neq 90^\circ$), тоді як для орторомбічної структури такою коміркою є деформований куб, витягнутий вздовж малої діагоналі ($a_p = b_p \neq c_p$, $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p \neq 90^\circ$) (рис. 5а, б).

Між параметрами псевдоперовскитних та елементарних комірок **Pd** та **Op** структур існують такі співвідношення:

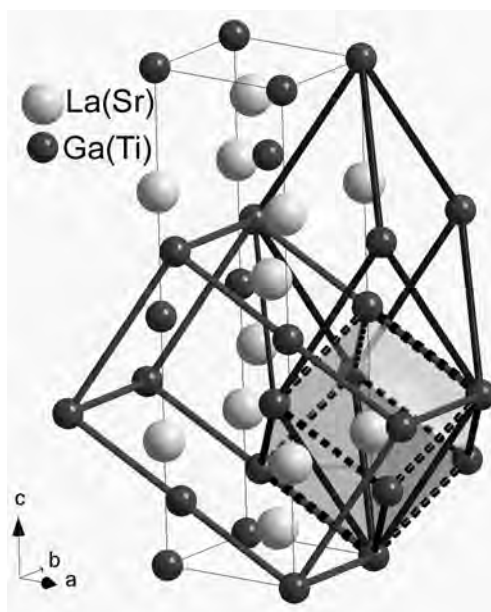


Рис. 4. Структура $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ при кімнатній температурі (показані тільки катіони)

$$a_p = \frac{\sqrt{12a_{rh}^2 + c_{rh}^2}}{6}; \alpha = \arccos\left(1 - \frac{a_{rh}^2}{2a_p^2}\right) \quad (1)$$

$$a_p = \frac{\sqrt{a_{or}^2 + b_{or}^2}}{2}, c_p = \frac{c_{or}}{2} \text{ та } \gamma = 2 \arctan\left(\frac{b_{or}}{a_{or}}\right). \quad (2)$$

Тут $a_{rh} = b_{rh} \neq c_{rh}$, $a_{or} \neq b_{or} \neq c_{or}$ – параметри **Рд** (в гексагональній установці) та **Ор** елементарних комірок.

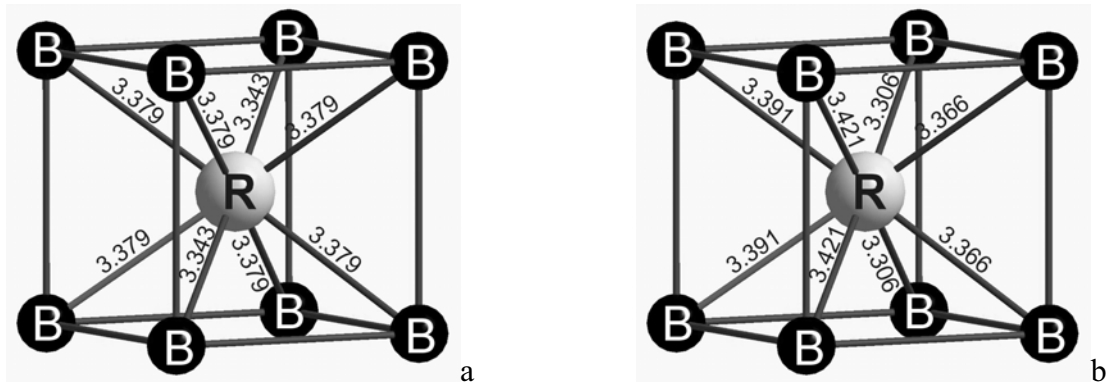


Рис. 5. Псевдоперовскитні комірки (координаційні многогранники $[RB]_8$) в **Рд** (а) та **Ор** (б) структурах $La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O_3$

Розраховані на основі експериментальних даних (табл. 1) значення параметрів перовскитних псевдо-комірок становлять: $a_p = 3.89086 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.545^\circ$ для **Рд**-фази та $a_p = 3.89595 \text{ \AA}$, $c_p = 3.88403 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.625^\circ$ для **Ор**-фази. Об'єм елементарної комірки **Рд** фази, приведений на одну формульну одиницю (58.897 \AA^3), є дещо меншим порівняно із об'ємом **Ор**-комірки (58.952 \AA^3).

Розподіл міжатомних віддалей та деяких кутів в структурах **Рд** та **Ор** модифікацій $La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O_3$ наведений в табл. 3 – 4.

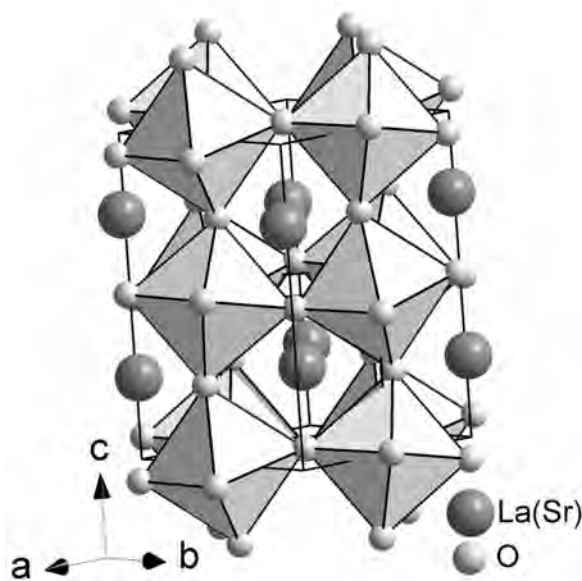


Рис. 6. Структура $La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O_3$, як каркас $Ga(Ti)O_6$ октаєдрів

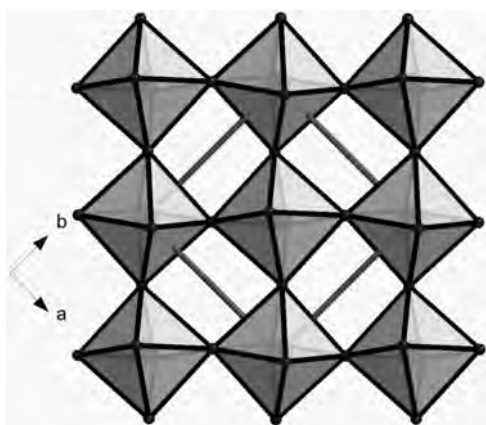
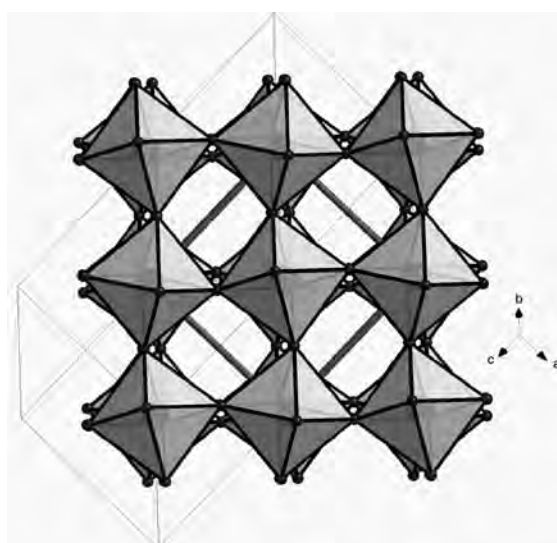
Характер розподілу катіон-катіонних віддалей та їх співвідношення (табл. 2, рис. 5) показує, що **Рд**-структура $La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O_3$ є менш деформованою порівняно із **Ор**-структурою. Як було показано в роботі [13], відношення віддалей $R - B_{\max}/R - B_{\min}$ та $\langle R - R \rangle / \langle B - B \rangle$ в структурах RBX_3 можна використати для оцінки ступеня деформації перовскитної структури. Обидві величини повинні дорівнювати одиниці для ідеальної кубічної структури перовскиту, а відношення середніх віддалей $\langle R - R \rangle / \langle B - B \rangle$ починає дорівнювати 1 ще при переході від **Ор** до **Рд**-структури.

Кристалічні структури обидвох модифікацій $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ можна зобразити як тривимірний каркас, побудований із нахилених октаедрів $\text{Ga}(\text{Ti})\text{O}_6$, в деформованих кубооктаедричних порожнинах якого розміщені катіони $\text{La}^{3+}(\text{Sr}^{2+})$ (рис. 6). Основна відмінність між двома структурами полягає в різній комбінації поворотів октаедрів в сусідніх шарах в різних кристалографічних напрямках (рис. 7). Згідно з класифікацією Глейзера [14], поворотні системи **Op** та **Pd** модифікацій $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ записуються як відповідно: $a\bar{a}c^+$ та $a\bar{a}a^-$.

Таблиця 3

Катіон-катіонні міжатомні віддалі

		d, Å		d, Å	
		<i>Pbnm</i>		<i>R-3c</i>	
La(Sr)-	2×La(Sr)	3.874(3)	La(Sr)-	6×La(Sr)	3.8909(1)
	2×La(Sr)	3.8867(1)			
	2×La(Sr)	3.918(3)			
<La(Sr)-La(Sr)>		3.8929			3.8909
La(Sr)-	2× Ga(Ti)	3.306(2)	La(Sr)-	2×	3.3427(1)
	2× Ga(Ti)	3.366(2)		Ga(Ti)	3.3785(1)
	2× Ga(Ti)	3.391(2)		6×	
	2× Ga(Ti)	3.421(2)		Ga(Ti)	
<La(Sr)-Ga(Ti)>		3.371			3.3696(1)
Ga(Ti)-	2× Ga(Ti)	3.8840(1)	Ga(Ti)-	6×Ga(Ti)	3.8909(1)
	4× Ga(Ti)	3.8960(1)			
<Ga(Ti)- Ga(Ti)>		3.892			3.8909(1)
(La(Sr)-Ga(Ti))_{max}/		1.035			1.005
(La(Sr)-Ga(Ti))_{min}					
<La(Sr)-La(Sr)>/		1.0003			1.000
<Ga(Ti)- Ga(Ti)>					

*Pbnm**R-3c*Рис. 7. Поворотні системи октаедрів $\text{Ga}(\text{Ti})\text{O}_6$ для **Op** та **Pd** модифікацій структури

Цей запис означає, що в **Op**-фазі (просторова група *Pbnm*) кожен октаедр розвернутий навколо осей *x*, *y* та *z* на кути α , β та γ , відповідно. Верхні індекси вказують на те, що повороти октаедрів в двох сусідніх шарах є антифазними вздовж напрямків *x* та *y* та синфазними вздовж напрямку *z*. У ромбоєдричній структурі (просторова група *R-3c*) спостерігаються антифазні повороти октаедрів на однакову величину α навколо всіх трьох осей *x*, *y* та *z*. Проекції HT та VT структур $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$, які ілюструють відмінності між двома поворотними системами, показані на рис. 7.

Згідно із [14], кути розхилу ідеальних октаедрів в деформованих структурах перовскиту ABX_3 пов'язані із параметрами перовскитної комірки такими співвідношеннями:

$$\begin{cases} a_p = 2L \cos(\beta) \cos(\gamma) \\ b_p = 2L \cos(\alpha) \cos(\gamma) \\ c_p = 2L \cos(\alpha) \cos(\beta) \end{cases} \quad (3)$$

де a_p, b_p, c_p – параметри перовскитної комірки, L – міжатомна віддаль В-Х, α, β, γ – кути нахилу октаедрів вздовж осей *x*, *y* та *z*. Це співвідношення справедливе для ортогональної перовскитної комірки з ідеальними октаедрами, в яких всі віддалі В-Х рівні, а атоми В займають позиції в центрах октаедрів.

Розраховані за (3) значення кутів розхилу недеформованих октаедрів BO_6 в **Op** та **Rd** структурах $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ становлять відповідно: $\alpha = \beta = 7.425^\circ$, $\gamma = 5.925^\circ$ та $\alpha = \beta = \gamma = 5.918^\circ$.

Таблиця 4

Катіон-аніонні міжатомні віддалі та кути в октаедрі $\text{Ga}(\text{Ti})\text{O}_6$

		d, Å		d, Å	
		<i>Pbnm</i>		<i>R-3c</i>	
Ga(Ti)-	2×O2	1.97(2)	Ga(Ti)-	6×O	1.9753(1)
	2×O1	1.976(3)			
	2×O2	1.98(2)			
< Ga(Ti)-O >		1.975			1.9753(1)
$\Delta(\text{BO})_6$		0.0046			0.0
Ga(Ti)-O1-Ga(Ti)		158.4(1)	Ga(Ti)-O-Ga(Ti)		163.2(6)
Ga(Ti)-O2-Ga(Ti)		161.4(11)			
< Ga(Ti)-O-Ga(Ti)>		160.4(6)	< Ga(Ti)-O-Ga(Ti)>		163.2(6)

Крім структурної деформації, пов'язаної із нахилами октаедрів, в обох модифікаціях структури $\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ спостерігається деяке спотворення самих октаедрів (таб. 4, рис. 8). В **Op**-структурі така деформація проявляється в трьох різних значеннях віддалей В-О, а також у відхиленні кутів О-Ga-O від 90° . Для VT **Rd**-структури спостерігається тільки другий тип деформації октаедрів. Для оцінки ступеня деформації кисневих поліедрів в структурах перовскиту в роботі [15] було запропоновано використовувати величину деформації зв'язків Δ , що розраховується із співвідношення:

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum \left\{ \frac{(r_i - \bar{r})}{\bar{r}} \right\}^2 \times 10^3, \quad (4)$$

де r_i та \bar{r} – індивідуальні та середні значення міжатомних віддалей в поліедрі із координаційним числом n . В **Ор**-структурі спостерігається незначна деформація зв'язків В-О, тоді як в **Рд**-структурі такі зв'язки є недеформованими (табл. 4).

Рис. 8 ілюструє загальний вигляд $\text{Ga}(\text{Ti})\text{O}_6$ октаєдрів (а) та міжатомні кути і віддалі в площині $\text{Ga}(\text{Ti})$ -О октаєдра для **Ор** (б) та **Рд** (в) фаз.

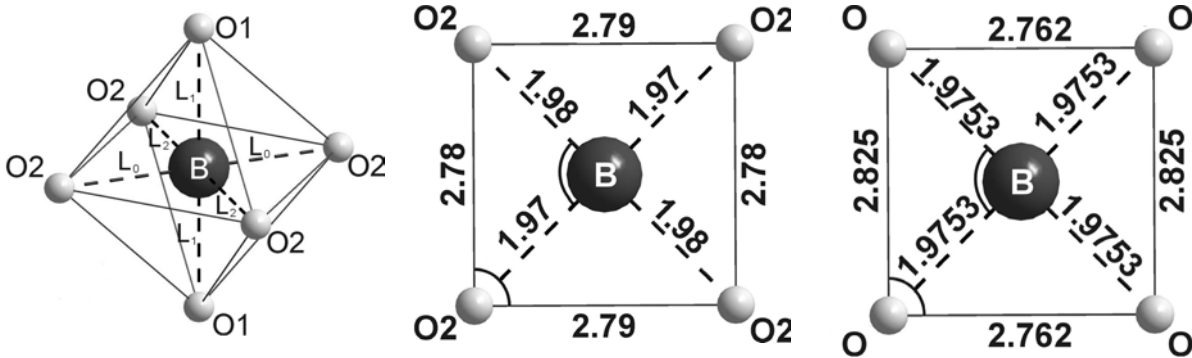


Рис. 8. Структура $\text{Ga}(\text{Ti})\text{O}_6$ октаєдрів (В – атом $\text{Ga}(\text{Ti})$, індекси для кутів та віддалей в табл. 4): загальний вигляд октаєдра (а); екваторіальна площина $\text{Ga}(\text{Ti})\text{O}_6$ октаєдра для низькотемпературної (б) та високотемпературної фази (в).

Враховуючи часткову деформацію октаєдрів $\text{Ga}(\text{Ti})\text{O}_6$ та пов'язану із нею різницю у віддальях $\text{Ga}(\text{Ti})$ -О в **Ор**-структурі $Pbnt$ (табл. 4), співвідношення (3) можна записати так:

$$\begin{cases} a_p^2 = L_{21}^2 + L_{22}^2 + 2L_{21}L_{22} \sqrt{1 - \frac{a_p^2}{L_{21}^2} (1 - (\cos(\alpha) \cos(\gamma))^2)} \\ c_p^2 = 2L_1^2 \left(1 + \sqrt{1 - \frac{a_p^2}{L_1^2} (1 - \cos(\alpha)^4)} \right) \end{cases}, \quad (5)$$

де L_1, L_{21}, L_{22} – міжатомні віддалі $\text{Ga}(\text{Ti})$ -O1, $\text{Ga}(\text{Ti})$ -O2, $\text{Ga}(\text{Ti})$ -O2; α, γ - кути розхилу по осях x та z .

Для **Рд**-структури відповідна система зображена тільки одним рівнянням:

$$\alpha = \arccos \left[\sqrt{\frac{1}{a_p} \sqrt{a_p^2 - L^2} + \frac{1}{4} \frac{(a_p^2 - 2L^2)^2}{L^2}} \right], \quad (6)$$

де a_p – відповідний параметр перовскітної комірки, L – міжатомна віддаль $\text{Ga}(\text{Ti})$ -О.

Значення кутів розхилу, одержані для деформованих октаєдрів (7.512° та 5.774° для **Ор**-модифікації та 5.914° для **Рд**-фази), дещо відрізняються від відповідних значень для ідеальних октаєдрів. У випадку **Ор**-структури ця різниця становить менше 0.1° для кутів α та β та 0.2° для кута γ , тобто вплив деформації октаєдрів є більшим на кут повороту навколо осі z . Для ВТ **Рд**-фази врахування деформації октаєдрів практично не виявило змін у кутах нахилу октаєдрів.

Різний характер поворотів октаєдрів в обох перовскитоподібних структурах призводить до перерозподілу міжатомних відстаней між атомами La(Sr) та кисню, що в свою чергу призводить до зміни координаційного оточення R-катіонів. Згідно з отриманими значеннями міжатомних віддалей (табл. 5), в **Op**-структурі *Pbnm* можна виділити координаційні поліедри (La(Sr)-O)₈, (La(Sr)-O)₉, (La(Sr)-O)₁₁ та (La(Sr)-O)₁₂, тоді як для **Pd** *R-3c* структури – тільки (La(Sr)-O)₉ та (La(Sr)-O)₁₂.

Таблиця 5

Міжатомні віддалі La(Sr)-O в структурах La _{0.92} Sr _{0.08} Ga _{0.92} Ti _{0.08} O ₃					
<i>Pbnm</i>			<i>R-3c</i>		
		d, Å			d, Å
La(Sr)-	O1	2.42(2)	La(Sr)-	3 × O	2.4199(1)
	2 × O2	2.47(2)		6 × O	2.7616(1)
	2 × O2	2.67(2)		3 × O	3.1044(1)
	O1	2.69(2)			
	2 × O2	2.80(2)			
	O1	2.86(2)			
	2 × O2	3.10(2)			
	O1	3.11(2)			
< La(Sr)-O > ₈		2.60			
< La(Sr)-O > ₉		2.65	< La(Sr)-O > ₉	2.6477	
< La(Sr)-O > ₁₁		2.73			
< La(Sr)-O > ₁₂		2.76	< La(Sr)-O > ₁₂	2.7619	
Δ ₈		3.00			
Δ ₉		3.31	Δ ₉	3.70	
Δ ₁₁		6.58			
Δ ₁₂		7.33	Δ ₁₂	7.67	

Як видно з табл. 5. деформація зв'язків в координаційних поліедрах атомів La(Sr) для всіх координаційних чисел є значно більшою порівняно з деформацією зв'язків в октаєдрах Ga(Ti)O₆ (табл. 4). Як для **Op**, так і для **Pd**-структури, значення деформації зв'язків в поліедрах (La(Sr)-O)₁₂ є майже вдвічі більшими, порівняно із відповідними значеннями для полієдрів (La(Sr)-O)₉, що свідчить на користь координаційного числа 9 для R-катіонів в обох структурах.

Висновки. Встановлено що при кімнатній температурі в кристалі La_{0.92}Sr_{0.08}Ga_{0.92}Ti_{0.08}O₃ відбувається фазовий перехід першого роду з орторомбічної в ромбоєдричну структуру, що супроводжується зменшенням приведенного об'єму елементарної комірки на 0.06 %. Даний фазовий перехід індукований зменшенням деформації перовскитної структури LaGaO₃, зумовленої заміщенням Лантану та Галію атомами Стронцію та Титану. Показано, що температура фазового переходу в системі LaGaO₃-SrTiO₃ лінійно спадає із збільшенням вмісту SrTiO₃.

Модифіковано модель Глейзера для розрахунку кутів розхилу неідеальних октаєдрів у просторих групах $Pbnm$ (поворотна система $a^-a^-c^+$) та $R-3c$ (поворотна система $a^-a^-a^-$). Аналіз отриманих структурних даних показує, що найбільші структурні зміни при фазовому переході відбуваються в кисневій підґратці і проявляються у зміні характеру розворотів октаєдрів в сусідніх шарах.

1. A.Mogro-Campero, L.G. Turner, E.L. Hall, M.I. Garbauskas, N. Lewis // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – **54**. – P. 2719-2721.
2. R.L. Sandstrom, E.A. Giess, W.J. Gallagher, A. Segmuller, E.I. Cooper, M.F. Chisholm, A. Gupta, S. Shinole, R.B. Laibowitz // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – **53**. – P. 1874-1885.
3. Man Feng, J.B. Goenough // *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* – 1994. – **31**. – P. 663-672.
4. T. Ishibara, H. Furutani, H. Arikawas, M. Honda, T. Akbay, Yu. Takita // *Journal of Electrochem. Soc.* – 1999. – **146 (5)**. – P. 1643-1649
5. A.Petric, P. Huang // *Solid State Ion.* – 1996.-**92**. – P. 113-117.
6. Zh. Liu, L. Cong, X. Huang, Zh. Lu, W. Su // *Journal of Alloys and Comp.* – 2001. – **314**. – P. 281-285
7. S. M. Kaszmarek // *Cryst. Res. Technol.* – 2001. – **36**. – P. 8-10
8. Akselrud L.G., Zavalij P.Yu., Grin Yu., Pecharsky V.K., Baumgartner B., Woelfel E. // *Materials Science Forum.* – 1993. – **133-136**. – P. 335-340
9. Vasylechko L., Niewa R., Borrmann H., Knapp M., Savytskii D., Matkovski A., Bismayer U., Berkowski M. // *Solid State Ionics.* – 2001. – **143**. – P. 219-227.
10. Howard C.J., Kennedy B.J. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1999. – **11**. – P. 3229-3236.
11. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976.
12. Shannon R.D. // *Acta Crystallographica.* – 1976. – **A32**. – P. 751-767
- L. Vasylechko, A. Matkovskii, D.Savytskii, A.Suchocki, F. Wallrafen // *J. Alloys and Comp.* – 1999. – **292(1-2)**. – P.57-65.
13. Glazer A.M. // *Acta Cryst.* – 1972. – **B28**. – P. 3384-3392.
14. Sasaki S., Prewitt C.T., Liebermann R.C. // *American Mineralogist.* – 1983. – **68**. – P.1189-1198