

УДК 537.226.33

©1994

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ БАРИЙ-ЛАНТАНОИДНЫХ ТЕТРАТИТАНАТОВ

В.И.Бутко, Е.А.Ненашева, Б.А.Ротенберг

Впервые получены спектры отражения барий-лантаноидных тетратитанатов  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Проведен их анализ. Характер спектров отражения подтверждает вывод о перовскитоподобной структуре этих соединений. Определены спектральные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Найдены параметры дисперсионных осцилляторов, описывающих спектр отражения. Причиной наблюдавшихся ранее диэлектрических аномалий в этих соединениях могут быть фазовые переходы типа «смятия». Обсуждается их природа.

Барий-лантаноидные тетратитанаты (БЛТ) — это соединения, образующиеся в системе  $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , где Ln — редкоземельный элемент (РЗЭ), объединенные общей формулой  $\text{BaLn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . БЛТ образуются для всех элементов цериевой подгруппы РЗЭ и имеют достаточно сложную кристаллическую структуру, в основе которой лежит, очевидно, перовскитоподобный мотив [1,2]. Согласно [3], структура этих соединений нецентросимметричная и может быть отнесена к пространственной группе  $Pba2$ . В определении как структуры, так и параметров элементарной ячейки БЛТ, по-видимому, не существует единого мнения [2,3].

БЛТ имеют интересные диэлектрические свойства [4] и применяются как высокочастотные термостабильные материалы для конденсаторостроения, а с СВЧ радиоэлектроники — для диэлектрических резонаторов. Они имеют достаточно высокую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon' \sim 100$ , низкие СВЧ диэлектрические потери  $\text{tg } \delta < 10^{-3}$  и их незначительное изменение с температурой в широком интервале. Причем температурный коэффициент (ТК) диэлектрической проницаемости ( $\text{TK}\epsilon' = (1/\epsilon')d\epsilon'/dT$ ) для этих веществ монотонно изменяется с ростом порядкового номера РЗЭ от  $-700 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  до  $+30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  и  $+60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{BaEu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .

Высокое значение диэлектрической проницаемости вещества свидетельствует о значительной поляризуемости кристаллической решетки. А это в свою очередь может приводить к критической температурной зависимости частоты одной из фоновых мод и возникновению сегнетоэлектрического состояния либо достаточно сильной температурной зависимости диэлектрической проницаемости, как например, в параэлектриках  $\text{CaTiO}_3$  [5],  $\text{SrTiO}_3$  [6],  $\text{TiO}_2$  [7]. В БЛТ же наблюдается достаточно высокое значение  $\epsilon'$ , мало изменяющееся с температурой,

что не совсем обычно. Для высокополяризуемых параэлектриков зависимость  $\varepsilon'(T)$  в широком температурном диапазоне описывается законом Кюри-Вейса, а доминирующий вклад в проницаемость обусловлен низкочастотной фоновой модой. В то же время в колебательном спектре  $\text{CaTiO}_3$  имеется решеточное колебание, у которого температурная зависимость частоты обратна по отношению к смягчающейся моде с доминирующим диэлектрическим вкладом [5]. Очевидно, это обстоятельство может служить одним из возможных механизмов диэлектрической термостабильности веществ с высокой поляризуемостью кристаллической решетки. В семействе БЛТ, с одной стороны, имеются соединения ( $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ), близкие по свойствам к параэлектрикам типа  $\text{CaTiO}_3$ , а с другой стороны, — соединения с достаточно высокой термостабильностью:  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Поэтому изучение колебательных спектров этих веществ представляет интерес с точки зрения как установления природы термостабильности их диэлектрических характеристик, так и описания динамики решетки БЛТ. Помимо научного эти проблемы имеют также и практический интерес.

Несмотря на уникальность диэлектрических характеристик, колебательные спектры БЛТ изучены очень мало. Фактически известны лишь спектры поглощения порошкообразных образцов [8]. Однако при рассмотрении динамики решетки веществ с высокой проницаемостью изучение только спектров поглощения является недостаточным, так как частоты решеточных колебаний с большим диэлектрическим вкладом расположены в дальней инфракрасной области, где линии в спектрах поглощения проявляются очень слабо [9]. Кроме того, спектры поглощения не позволяют проследить частотную дисперсию проницаемости и определить параметры колебательных мод. С учетом этого и были получены спектры отражения крайних представителей семейства БЛТ —  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .

Спектры отражения были записаны с помощью приборов FIS-3 ( $40\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ), FIS-21 ( $30\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ) и Spesord 75 IR ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) на поликристаллических образцах размером  $20 \times 40\text{ мм}$ , синтезированных по керамической технологии. С целью уменьшения погрешности спектры усреднялись по результатам нескольких измерений. Математическая обработка спектров отражения проводилась по методу Крамерса-Кронига и классического дисперсионного анализа.

Дисперсионный анализ проводился по методике, аналогичной [10,11]. Частотная зависимость проницаемости моделировалась с помощью соотношения

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{m=1}^k \frac{\Delta\varepsilon_m}{\omega_{Tm}^2 - i\omega g_m - \omega^2}, \quad (1)$$

$$\Delta\varepsilon_m = \varepsilon_\infty (\omega_{Lm}^2 - \omega_{Tm}^2) \prod_{m \neq l} \frac{\omega_{Lm}^2 - \omega_{Tl}^2}{\omega_{Tm}^2 - \omega_{Tl}^2},$$

где  $\varepsilon_\infty$  — электронный вклад в диэлектрическую проницаемость,  $\omega_{Tm}$  — частота поперечной оптической моды,  $\omega_{Lm}$  — частота продольной оптической моды,  $g_m$  — затухание,  $\Delta\varepsilon_m$  — диэлектрический вклад  $m$ -го колебания,  $k$  — число осцилляторов.

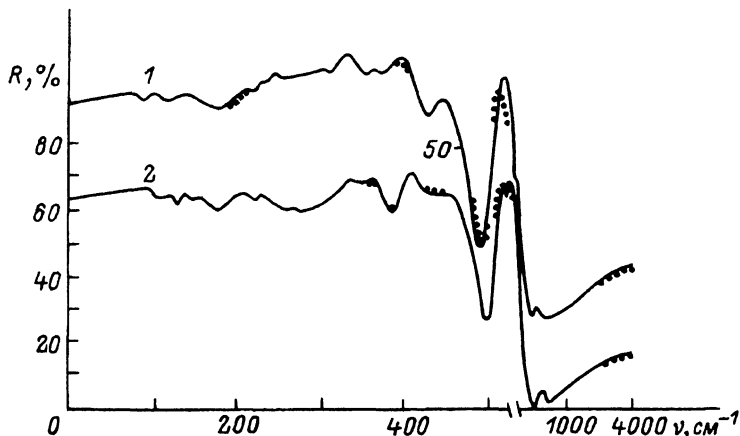


Рис. 1. ИК спектры отражения соединений  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (1) и  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (2) при  $T = 295$  К.

Сплошная линия — эксперимент, точки — аппроксимация с помощью лоренцевых осцилляторов.

С помощью (1) вычислялся модельный спектр отражения

$$R_M(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon^*(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon^*(\omega) + 1}} \right|,$$

который затем сравнивался с экспериментальным. Задача определения параметров колебательных мод сводилась к оптимизации функции  $3k + 1$  переменных

$$F(\varepsilon_\infty, \omega_{Tm}, \omega_{Lm}, g_m) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |R_M(\omega_j) - R_\alpha(\omega_j)|. \quad (2)$$

Наилучшее согласование модельного спектра с экспериментальным соответствует минимальному значению функционала невязки (2). Для многомерной оптимизации применялся алгоритм Хука-Дживса [12] с незначительными изменениями.

Как видно из рис. 1, полученные спектры отражения БЛТ имеют сложный характер. По нашим данным, они содержат 13 полос, что согласуется с [8]. Сохраняются при этом и общие закономерности, отмеченные в спектрах поглощения: увеличение частот валентных колебаний связей Ti-O и величин расщепления сложных интенсивных полос  $500-800 \text{ см}^{-1}$  при переходе от La к Sm. Весьма важным вопросом при изучении колебательных спектров является возможность уточнения на основе их анализа кристаллической структуры вещества [13]. Как уже упоминалось, структура БЛТ окончательно не установлена. Рентгеновские исследования указывают лишь на лежащий в ее основе перовскитоподобный мотив. Для идеальной кубической ячейки перовскита теоретико-групповой анализ предсказывает наличие трех ИК активных колебаний. Такая ситуация реализуется, например, в  $\text{SrTiO}_3$  [14]. Искажения структуры, сопровождающиеся понижением

симметрии, находят свое отражение и в ИК спектрах. Каждая из трех полос, отвечающая вырожденному колебанию, при этом расщепляется. Увеличение числа формульных единиц в элементарной ячейке также приводит к увеличению числа регистрируемых полос отражения. Поэтому в ромбически искаженных перовскитах наблюдается значительно большее, чем в  $\text{SrTiO}_3$ , количество полос: 10 в  $\text{CdTiO}_3$ , 12 в  $\text{CaTiO}_3$  [15], до 24 в  $\text{LnRhO}_3$  [16]. Однако, несмотря на увеличение числа полос в  $\text{CdTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$  по сравнению со  $\text{SrTiO}_3$ , в ИК спектрах этих веществ имеются характерный минимум в области  $175\text{--}180\text{ см}^{-1}$  существование которого обусловлено деформационными колебаниями связей  $\text{Ti-O}$  [17], а также весьма интенсивная полоса  $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , наличие которой связано, согласно общепринятой интерпретации формы нормальных колебаний, с движением атомов внутри октаэдров  $\text{TiO}_6$  [15]. Такая же закономерность существует и в другом семействе ромбически искаженных перовскитов  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$  ( $\text{M-Li, Na, K}$ ) [18]. Исходя из этого, можно сказать, что присутствие в ИК спектрах отражения минимума вблизи  $180\text{ см}^{-1}$  при достаточно интенсивной полосе отражения  $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$  является аналитическим при отнесении структуры вещества к перовскитному типу (по крайней мере это справедливо в случае титанатов редко- и щелочноземельных элементов). Анализируя спектры отражения БЛТ (рис. 1), приходим к выводу, что отмеченные выше особенности характерны и для них. Этот факт, вероятно, является вполне закономерным результатом, поскольку химическая формула БЛТ может быть представлена как  $\text{BaTiO}_3\text{ZLa}_{2/3}\text{TiO}_3$  [19]. Таким образом, спектральная зависимость коэффициента отражения БЛТ подтверждает данные рентгеновских исследований [2,3], согласно которым структура этих веществ относится к перовскитоподобному типу.

Как уже отмечалось, интенсивная полоса  $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах отражения перовскитов обусловлена колебаниями атомов внутри октаэдров  $\text{TiO}_6$ . При деформации октаэдра полосы искажаются либо расщепляются [15,18]. Однако в БЛТ помимо интенсивной расщепленной полосы  $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$  имеется колебание малой интенсивности выше  $800\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Учитывая данные [8], его следует отнести к колебаниям полиэдра  $\text{TiO}_5$ . Известно, что в соединениях где титан располагается в необычных координационных полиэдрах с координационным числом 4 или 5 ( $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Ga}_2\text{TiO}_5$  и др.), кристаллическая решетка испытывает при определенной температуре динамическую неустойчивость и титан занимает стабильную для себя октаэдрическую координацию [20]. Это обстоятельство может служить причиной существования переходов типа «смятия» [21], которые чаще всего сопровождаются небольшим скачкообразным изменением  $\epsilon'$  или только изменением  $T\text{K}\epsilon'$  [22]. Вероятно, такие переходы и являются причиной диэлектрических аномалий, наблюдавшихся в  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  при  $T = 200\text{ K}$ , а в  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  — при  $T = 520\text{ K}$  [4].

Отличительной особенностью спектров отражения  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  по сравнению с  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  является дополнительное расщепление широкой полосы  $110\text{--}180\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). В  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  также отчетливо наблюдается расщепление высокочастотной полосы  $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , в то

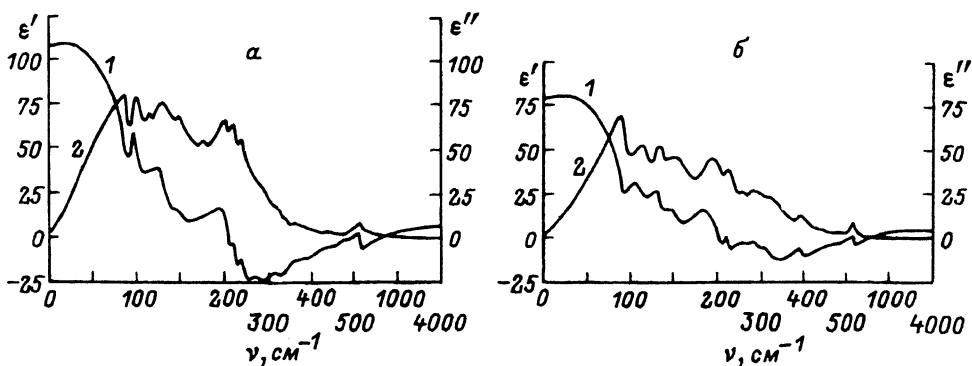


Рис. 2. Спектральная зависимость действительной (1) и мнимой (2) частей диэлектрической проницаемости  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (а) и  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (б).

время как в  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  здесь имеется лишь плечо  $720 \text{ см}^{-1}$ . Такая ситуация, очевидно, свидетельствует о частичном снятии вырождения валентных колебаний титан-кислородных октаэдров при уменьшении расстояния Ti-O, что имеет место в ряду БЛТ при увеличении порядкового номера РЗЭ.

Из полученных спектров отражения с помощью соотношения Крамерса-Кронига был определен спектральный ход действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (рис. 2). Анализируя кривые  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$ , можно отметить, что помимо ярко выраженного резонансного хода в районе  $500 \text{ см}^{-1}$ , характерного для соединений со структурой перовскита [5,6], в спектре БЛТ наблюдается глубокая дисперсия в области  $100-200 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная низкочастотными колебаниями кристаллической решетки. В целом спектральный ход  $\epsilon^*(\nu)$  БЛТ имеет сложный вид и содержит 13 четких резонансов (по числу зарегистрированных полос).

Из спектров отражения методом дисперсионного анализа найдены параметры колебательных мод (см. таблицу). Параметры определялись при наилучшем совпадении модельного спектра с экспериментальным. Однако небольшие расхождения все же имелись (рис. 1). Это обусловлено, вероятно, тем, что некоторые полосы отражения являются результатом наложения нескольких колебаний, поскольку спектры снимались на поликристаллических образцах. Кроме того, существует ряд других причин, по которым форма кривой отражения отличается от лоренцевой. Тем не менее расхождения практически не касаются низкочастотной области спектра и не отражаются на точности определения параметров колебательных мод с большим диэлектрическим вкладом. Учитывая атомный вес элементов, а также данные [8], можно предположить, что эти колебания являются «внешними» по отношению к колебаниям октаэдров  $\text{TiO}_6$ . Они, очевидно, включают в себя движение ионов редкоземельных элементов. Это соображение подтверждается также тем, что с ростом атомного веса редкоземельного иона снижаются значения частот поперечных и продольных мод соответствующих колебаний (см. таблицу).

Для более глубокого анализа колебательных спектров БЛТ необходимо иметь прежде всего спектры отражения, записанные на монокри-

Параметры дисперсионных осцилляторов БЛТ

BaLa <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> $\epsilon' = 106, \epsilon_{\infty} = 5.5$				BaSm <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> $\epsilon' = 77, \epsilon_{\infty} = 5.5$			
$\omega_T, \text{см}^{-1}$	$\omega_L, \text{см}^{-1}$	$g, \text{см}^{-1}$	$\Delta\epsilon$	$\omega_T, \text{см}^{-1}$	$\omega_L, \text{см}^{-1}$	$g, \text{см}^{-1}$	$\Delta\epsilon$
74.6	84.4	69.3	35.9	57.5	62.7	58.4	17.6
97.8	105.0	50.8	11.2	86.9	99.6	44.3	22.1
133.0	162.2	69.1	25.4	114.0	127.8	54.7	9.8
208.7	219.6	89.7	14.7	134.0	137.7	12.1	1.2
224.6	235.3	65.1	5.3	154.0	171.4	38.5	6.2
240.0	269.4	69.6	4.0	197.1	216.8	37.5	5.7
276.7	318.6	47.1	2.7	226.5	237.4	27.2	1.4
320.4	352.4	9.6	0.3	260.1	284.0	78.1	3.5
359.6	390.0	71.9	0.8	315.4	390.1	88.3	5.2
390.4	435.8	54.7	0.1	396.0	434.7	19.8	0.4
435.9	500.0	335.6	0.1	438.5	508.9	43.9	0.1
563.6	761.5	50.7	1.2	565.5	759.3	56.6	0.9
818.3	827.2	65.5	0.1	853.8	858.9	128.1	0.1

сталлических образцах, а также более полные данные о структуре и точечной симметрии кристаллической решетки этих соединений. Это позволит также выяснить, в какой степени необычные диэлектрические свойства БЛТ обусловлены присутствием в их составе редкоземельных элементов с достраиваемой электронной *f*-оболочкой, о чем ранее высказывались предположения в работах [4,23].

Авторы выражают благодарность М.Р. Домбругову за помощь при математической обработке спектров отражения.

Список литературы

- [1] Разгон Е.С., Генс А.М., Варфоломеев М.Б. и др. // Журн. неорг. химии. 1980. Т. 25. № 6. С. 1701–1703.
- [2] Мудролюбова Л.П., Ротенберг Б.А., Картенко Н.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1981. Т. 17. № 4. С. 683–686.
- [3] Матвеева Р.Г., Варфоломеев М.Б., Ильющенко Л.С. // Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. № 1. С. 31–34.
- [4] Бутко В.И., Белоус А.Г., Ненашева Е.А. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 2951–2955.
- [5] Князев А.С., Поплавко Ю.М., Захаров В.П., Алексеев В.В. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 3006–3010.
- [6] Servoin J.P., Luspain Y. // Recent Developments in Condensed Matter Physics. 1981. P. 157–165.
- [7] Князев А.С., Захаров В.П., Митюрёва И.А., Поплавко Ю.М. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 8. С. 2371–2377.
- [8] Поротников Н.В., Петров К.И., Генс А.М., Варфоломеев М.Б. // Журн. неорг. химии. 1980. Т. 25. № 11. С. 2916–2921.
- [9] Белоусов М.В. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 4. С. 1206–1212.
- [10] Алексеев В.В., Домбругов М.Р. Диэлектрики и полупроводники. Киев: Вища школа, 1984. № 26. С. 11–16.
- [11] Белоусов М.В., Погарев Д.Е. // Опт. и спектр. 1975. Т. 38. № 5. С. 1018–1020.
- [12] Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
- [13] Архипенко Д.К., Бокий Г.Б. // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 6. С. 1176–1181.

- [14] Захаров В.П., Князев А.С., Поплавко Ю.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 9. С. 1816-1819.
- [15] Князев А.С., Захаров В.П., Поплавко Ю.М. // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. № 5. С. 950-953.
- [16] Кочергина Л.Л., Фомичев В.В., Кондратов О.И. и др. // Журн. неорг. химии. 1980. Т. 25. № 8. С. 2082-2088.
- [17] Spitzer W.G., Miller R.C., Kleinman D.A., Howarth L.E. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 1710-1716.
- [18] Бутко В.И., Белоус А.Г., Евтушенко Н.П. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1181-1183.
- [19] Ненашева Е.А., Ротенберг Б.А., Гиндин Е.И., Прохвятилов В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1979. Т. 15. № 10. С. 1890-1892.
- [20] Поротников Н.В., Петров К.И. // Тез. докл. Всес. конф. М., НИИТЭХИМ, 1984. Ч. 1 С. 99.
- [21] Исупов В.А. // Кристаллография. 1959. Т. 4. № 4. С. 603-608.
- [22] Смоленский Г.А., Розгачев К.И. // ЖТФ. 1958. Т. 22. № 12. С. 1504-1507.
- [23] Поплавко Ю.М., Бутко В.И., Ненашева Е.А. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1557-1559.

Киевский политехнический институт

Поступило в Редакцию  
12 апреля 1993 г.  
В окончательной редакции  
6 сентября 1993 г.