

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

Посвящается памяти Н.В. Белова

СТРУКТУРНАЯ ОБУСЛОВЛЕННОСТЬ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

© 2011 г. А. П. Дудка, В. И. Симонов

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 02.03.2011 г.

Проанализированы сдвиги атомов при изоморфных замещениях в кристаллах семейства лангасита. Определены параметры атомных смещений (тепловых колебаний) и проведен анализ распределения плотности вероятности нахождения атомов в данной точке пространства. В кристаллах обнаружены локальные минимумы потенциальной энергии, в которых могут находиться атомы при внешнем воздействии на кристалл. Установлена роль катионов в каждой из четырех и анионов в каждой из трех независимых кристаллографических позиций в формировании пьезосвойств. Особенности структуры являются постоянные при изоморфных замещениях или возможные при внешних воздействиях, но всегда разнонаправленные подвижки двух катионов вдоль оси симметрии 2. Крупные катионы в восьмивершинниках дают основной вклад в пьезосвойства. Катионы в тетраэдрах на оси симметрии 2 ослабляют эти свойства. Катионы в октаэдрах в начале координат и тетраэдрах на осях симметрии 3 мало влияют на пьезосвойства.

ВВЕДЕНИЕ

Классическая монография Н.В. Белова [1] заложила основы установления закономерных связей между атомной структурой кристаллов и их физическими свойствами. В данной работе анализируются такие связи для кристаллов пьезоэлектриков семейства лангасита. Соединение $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ с оригинальной структурой, положившее начало семейству лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, было синтезировано на Физическом факультете МГУ в 1979 г. при исследовании фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ [2]. В настоящее время известно около 200 соединений с этой структурой [3, 4], для части которых выращены монокристаллы высокого качества. В Институте кристаллографии РАН проведены интенсивные исследования оптических, лазерных, пьезоэлектрических и других физических свойств этих кристаллов [5–7]. Способность генерировать стимулированное излучение была первым ценным физическим свойством, открытым у кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Nd}^{3+}$ [5]. Исследования показали, что соединения семейства лангасита обладают интересным сочетанием пьезоэлектрических, люминесцентных, лазерных и электромеханических характеристик [8]. Большинство кристаллов семейства не имеют температурных фазовых переходов, что является существенным достоинством при выращивании монокристаллов из расплава и при применении этих материалов в

устройствах на поверхностных и объемных акустических волнах и в высокотемпературных датчиках [9, 10]. Ряд кристаллов этого семейства обладает в несколько раз большими, чем у кварца, пьезомодулями, близкой к кварцу термостабильностью и низкими акустическими потерями.

Атомная структура кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ впервые установлена Е.Л. Белоконевой и Н.В. Беловым [11, 12]: пр. гр. $P321$, $Z = 1$, $a = 8.076$, $c = 4.974$ Å. Исследования структуры соединений семейства лангасита в нашей стране [13, 14] и за рубежом [15] имели точность, обычную для структурных определений того времени [$R(F) \sim 3-10\%$]. С начала 2000-х годов в работах Б.А. Максимова с сотрудниками [16–18] заметно повышена относительная точность результатов [$R(F) \sim 1-3\%$]. В 2008 г. были начаты систематические прецизионные рентгеноструктурные исследования [$R(F) \sim 0.5-0.8\%$] кристаллов семейства лангасита по дифракционным данным высокого разрешения ($\sin\theta/\lambda|_{\max} \approx 1.35$ Å⁻¹) [19, 20]. Цель прецизионных исследований – определение структурной обусловленности физических свойств кристаллов и установление возможности целенаправленного управления этими свойствами методами изоморфных замещений.

В [9] отмечено, что пьезомодуль d_{11} кристаллов семейства лангасита возрастает при замещениях, которые увеличивают параметр элементарной ячейки a . В [21, 22] показано, что пьезоэлектри-

ческие свойства кристаллов улучшаются с увеличением отношения между размерами определенных полиэдров структуры. Метод определения пьезоэлектрических констант на основании угловых сдвигов рефлексов при приложении внешнего электрического поля предложен в [23, 24]. С.В. Горфман с соавторами показал [25, 26], что электрическое поле вызывает также изменение величины структурных факторов рефлексов из-за сдвигов атомов.

Возникновение пьезоэлектричества обусловлено тем, что при приложении давления определенные атомы структуры смещаются с образованием некомпенсированных диполей. Для экспериментального доказательства структурной обусловленности пьезосвойств нужно, по крайней мере, обнаружить малые подвижки атомов при воздействиях на кристалл. К сожалению, для структурных исследований при внешних воздействиях (давления [27] или электрического поля [28]) резко сокращается объем обратного пространства, в котором возможны измерения дифракционных отражений. Это ограничивает разрешение экспериментальных данных и, следовательно, точность результатов.

В данной работе для анализа подвижности атомов использованы два подхода, при которых сохраняется высокая точность результатов, свойственная прецизионному структурному анализу. В кристаллах семейства лангасита атомы в любой из четырех катионных позиций можно частично или полностью заместить на другие атомы. Такое замещение приводит к сдвигам атомов структуры. Сопоставляя строение соответствующих пар кристаллов, можно определить и сравнить направления сдвига атомов. Второй подход основан на анализе распределения плотности вероятности нахождения атомов в данной точке пространства в процессе их смещений (в частности, их ангармонических тепловых колебаний). Максимумы этого распределения соответствуют локальным минимумам потенциальной энергии атомов и указывают на вероятные точки локализации атомов при внешнем воздействии на кристалл.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Соединения семейства лангасита, как и α -кварц, принадлежат к кристаллическому классу 32, характеризуются пр. гр. $P321$, $Z = 1$, параметры элементарной ячейки при всех замещениях близки к $a \sim 8$, $c \sim 5 \text{ \AA}$. В качестве примера рассмотрим структуру $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$. Она состоит из перпендикулярных оси c (оси симметрии 3) чередующихся слоев двух типов (рис. 1а). Первый слой образован октаэдрами $[(\text{Ta}_{0.5}, \text{Ga}_{0.5})\text{O}_6]$ с катионом в позиции 1а с симметрией 32 (начало координат) и восьмивершинниками $[\text{LaO}_8]$ наиболее круп-

ных катионов лантана (позиция 3e, симметрия 2) (рис. 1б). Второй слой состоит из двух кристаллографически независимых тетраэдров $[\text{GaO}_4]$: один с катионом в позиции 3f, симметрия 2, и второй с катионом в позиции 2d, симметрия 3 (рис. 1в). Были выращены кристаллы, где в восьмивершинниках вместо атомов La находятся Ca, Sr, Ba, Na, Pb..., октаэдры заселены Ga, Ta, Nb..., в тетраэдрах 2d на осях 3 находятся Si, Ge, Ga, Al..., и, наконец, в тетраэдрах 3f на осях 2 – Ga, Ge и др. В таблице приведены координаты атомов структур $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ [19], строение которых далее сравнивается.

В данной работе анализируются структурные результаты, которые получены для монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ [29], $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ [30], $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [29], $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ [19], $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ [19], $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ [20], $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$ [31], $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ [32].

Как известно, структурные исследования кристаллов, отдельные позиции которых статистически заселены разными атомами, сопряжены с методическими сложностями. При уточнении структуры кристаллов для контроля величин заселенностей были использованы методы анализа аномального рассеяния [33] и разностные синтезы электронной плотности. Найдено, что составы кристаллов, определенные химическими и физическими методами и полученные по рентгеновским дифракционным данным, различаются примерно на 1–1.5 абс. %. Исследования характеризуются следующими основными критериями: для моделей из ~ 100 структурных параметров уточнение проводилось по ~ 4000 независимых рефлексов с разрешением $1.33\text{--}1.35 \text{ \AA}^{-1}$ и покрытием обратного пространства на 99.5%. Для кристаллов всех составов дифракционный эксперимент проводился не менее 2-х раз и результаты повторных уточнений совпадали в пределах 3–4 σ . При этом различия в координатах атомов, гармонических и ангармонических параметрах атомных смещений составили соответственно 0.01–0.04, 0.3–3.0 и 10–30%. При исследовании использован пакет программ ASTRA [34] и набор разработанных методик [29, 33, 35–40], а также методики других авторов [41–44]. Вследствие применения перечисленных методик R -факторы снизились с $\sim 1.0\text{--}1.2$ до $\sim 0.5\text{--}0.8\%$. При этом в модель добавлялось всего два уточняемых параметра – доля половинной длины волны в спектре падающего излучения и толщина нарушенного поверхностного слоя образца.

Сравнение структур пар кристаллов со специально подобранными атомными замещениями проводилось после того, как в повторных опытах параметры моделей для каждого из кристаллов различались не более чем на 3–4 σ оценки погрешностей [29].

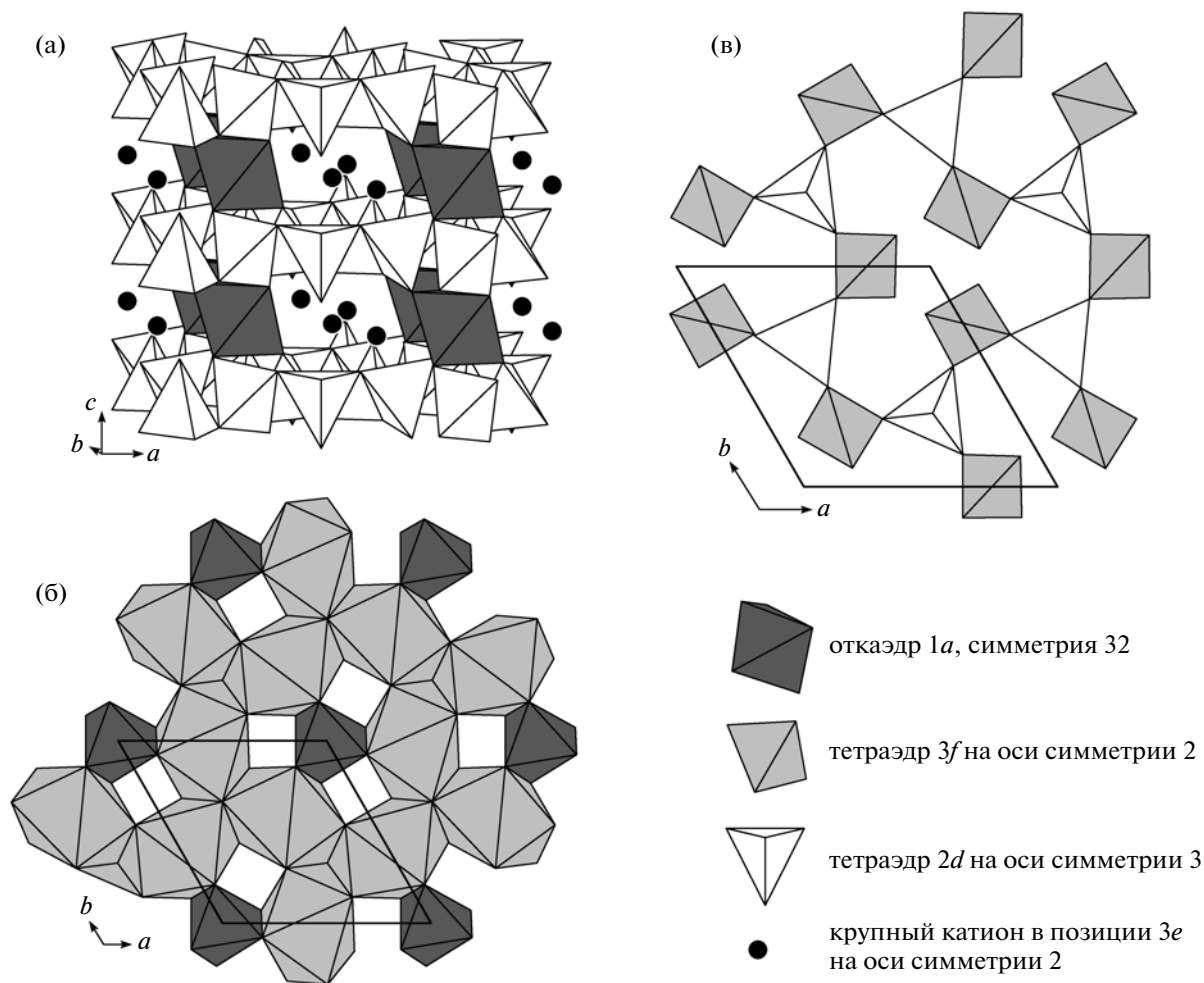


Рис. 1. Структура кристалла $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ состоит из чередующихся слоев двух типов: в первом слое – октаэдры $[(\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{O}_6]$ и крупные катионы La. Во втором слое – два сорта кристаллографически независимых тетраэдров $[\text{GaO}_4]$ на осях 2 и 3 (а). Слой из $[(\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{O}_6]$ октаэдров и La-полиэдров (б), слой из двух сортов тетраэдров $[\text{GaO}_4]$ (в).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА И ИХ СТРУКТУРНЫЕ РАЗЛИЧИЯ

Замещение атомов в $1a$ -октаэдрах. Рассмотрим различие в строении кристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, которое возникает вследствие замены атомов Nb на Ta в октаэдрах $1a$. Среднее различие в координатах атомов в кристалле $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ при сравнении результатов уточнения структуры по данным независимых дифракционных экспериментов составляет 0.034%, причем это различие не превышает удвоенной величины оценки погрешности. При замене Nb на Ta в кристалле $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ средние различия в координатах атомов увеличиваются до 0.057%. Анализ [44] показывает, что основной вклад в изменения координат вносят x -координаты двух атомов La и Ga, которые расположены на осях 2 . Различие между соответствующими вели-

чинами составляет 17.4 и 8.7σ. В $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ по сравнению с $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ атом лантана смещается вдоль оси 2 от начала координат на 0.0044 Å, а галлий по оси 2 смещается в противоположную сторону на 0.0017 Å. Для оценки пьезосвойств принципиально важно то, что сдвиги La и Ga направлены в разные стороны (таблица).

Структуры соединений с атомом стронция в восьмивершинниках. При переходе от $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ к $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ атомы (Ga, Ge) в октаэдре в позиции $1a$ замещаются на атом Ta, а атомы (Ga, Ge) в тетраэдре на оси 3 в позиции $2d$ замещаются на Si. Структурной особенностью $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ является наличие двух смешанных катионных позиций ($\text{Ga}_{0.12}\text{Ge}_{0.88}$) в $1a$ -октаэдре и ($\text{Ga}_{0.63}\text{Ge}_{0.37}$) в $3f$ -тетраэдре на оси симметрии 2 . Наблюдаются увеличение размеров элементарной ячейки и заметные смещения атомов: Sr($3e$) по оси 2 сдвигается на 0.058 Å от начала координат, а Ga($3f$) сдвигается

Координаты атомов, заселенности позиций (Q), эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}$ (\AA^2) в структурах $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (первая строка) и $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (вторая строка)

Атом	Позиция	Q	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}$
La	3e	1.0	0.42480(2)	0	0	0.01042(4)
		1.0	0.42521(2)	0	0	0.01023(4)
Nb + Ga Ta + Ga	1a	0.50(2) + 0.50(2)	0	0	0	0.00947(2)
		0.50(1) + 0.50(1)	0	0	0	0.00781(1)
Ga	3f	1.0	0.76219(3)	0	1/2	0.01130(8)
		1.0	0.76176(4)	0	1/2	0.01097(8)
Ga	2d	1.0	1/3	2/3	0.53123(3)	0.00917(2)
		1.0	1/3	2/3	0.53131(3)	0.00874(2)
O1	2d	1.0	1/3	2/3	0.1792(2)	0.0118(1)
		1.0	1/3	2/3	0.1790(2)	0.0117(1)
O2	6g	1.0	0.45618(9)	0.3085(1)	0.3047(1)	0.0155(2)
		1.0	0.4563(1)	0.3084(1)	0.3047(2)	0.0154(2)
O3	6g	1.0	0.2192(1)	0.0778(1)	0.7632(2)	0.0157(2)
		1.0	0.2190(1)	0.0781(1)	0.7637(2)	0.0145(2)

на 0.125 \AA по той же оси, но в противоположном направлении. Атомы Si(2d) и O1(2d), которые находятся на оси 3, сдвигаются по этой оси на 0.096 и 0.206 \AA соответственно. Перемещения Si(2d) и O1(2d) перпендикулярны осям 2 и не могут существенно влиять на пьезоэлектрические свойства кристалла вдоль оси 2. В исследованных соедине-

ниях при указанных замещениях крупные атомы Sr и атомы Ga в позициях 3f сдвигаются вдоль оси 2 в противоположных направлениях.

Замещения атомов в тетраэдрах 2d на оси 3. В кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ часть атомов Si в позиции 2d в тетраэдрах на оси 3 замещена на атомы Ga. Кроме того, в $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ часть атомов Ga в позиции 1a в октаэдре замещена на Ta. Если ионные радиусы в октаэдрическом окружении у Ga^{3+} (0.62 \AA) и Ta^{5+} (0.64 \AA) близки, то в тетраэдрах радиусы ионов Ga^{3+} (0.47 \AA) и Si^{4+} (0.26 \AA) различаются весьма существенно [45]. Естественно предположить, что в этих кристаллах присутствуют статистически размещающиеся тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{GaO}_4]$ разного размера. Уточнение структуры подтвердило, что в совмещенном тетраэдре $[(\text{Ga},\text{Si})\text{O}_4]$ положения атомов кислорода оказались расщепленными, хотя сами атомы кремния и галлия с достаточной точностью имеют совпадающие координаты. Тетраэдры галлия и кремния с их ближайшим кислородным окружением показаны на рис. 2 в [20]. Итак, для двух кристаллов получена модель, в которой присутствуют статистически распределенные два типа тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{GaO}_4]$ разной величины. Важно то, что подвижки катионов вдоль оси 3 малы.

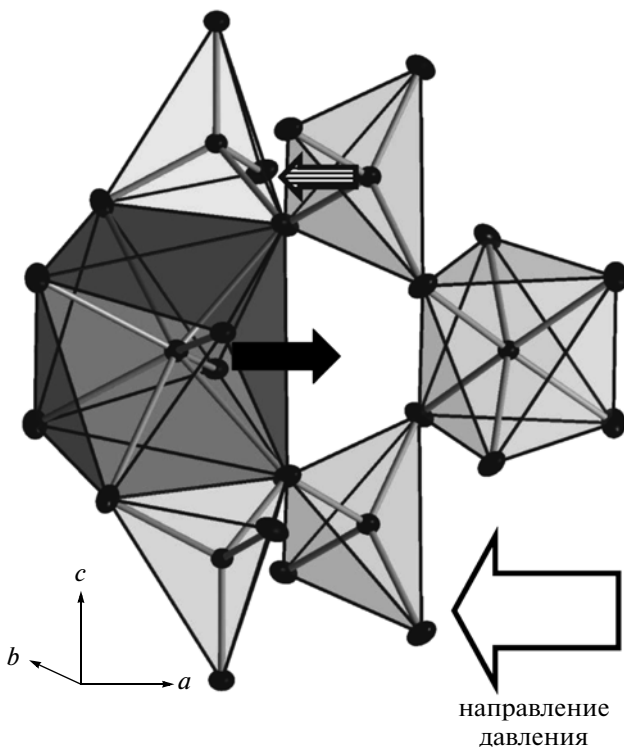


Рис. 2. Связи полиэдров в структуре лангасита: стрелками указаны направления сдвигов катионов в восьмивершиннике и в тетраэдре на оси симметрии 2 при давлении на кристалл вдоль оси 3.

АНГАРМОНИЗМ АТОМНЫХ СМЕЩЕНИЙ И ВОЗМОЖНЫЕ СДВИГИ АТОМОВ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Для интерпретации смещений атомов при изоморфных замещениях или внешних воздействиях на кристалл полезно вспомнить взаимные связи между четырьмя типами полиэдров в лангаситах. На рис. 2 изображен полиэдр наиболее крупного

атома структуры. Это восьмивершинник — искаженный томсоновский куб со слегка сломанными основаниями. В правой части рисунка дан 1а-октаэдр. Выше и ниже к восьмивершиннику примыкают два тетраэдра, расположенные на осях 3 и имеющие с ним по общему ребру. Два других тетраэдра на осях 2 соединяют томсоновский куб и октаэдр, замыкая полость, имеющую форму тетраэдра, которая играет важную роль для понимания возникновения пьезоэлектрических свойств этих кристаллов.

В кристалле $\text{La}_3\text{Ta}_{0,25}\text{Zr}_{0,50}\text{Ga}_{5,25}\text{O}_{14}$ атом La расположен в позиции 3e на оси 2. В позиции 1a в октаэдрическом окружении статистически размещены атомы трех сортов ($\text{Ta}_{0,25}\text{Zr}_{0,41}\text{Ga}_{0,34}$). Тетраэдр 3f на оси 2 заселен галлием с малой долей циркония ($\text{Ga}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$), а тетраэдр 2d на оси 3 занят галлием. Смещения атома лантана в этом кристалле существенно ангармонические со значимыми компонентами тензоров до 4-го ранга включительно. Примечательно, что для атомов (Ta, Zr, Ga) в октаэдре имеют место только гармонические составляющие колебаний. Для атомов ($\text{Ga}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$) в позиции на оси 2 фиксируется ангармонизм до 4-го ранга. Атомы Ga на оси 3 характеризуются ангармонизмом 3-го ранга. Атом кислорода на тройной оси симметрии имеет гармонические колебания, а два атома кислорода в общих положениях имеют ангармонизм 3-го ранга. Значимость ангармонизма атомных смещений существенна и его учет снижает фактор расходимости $R1(|F|)$ с 1.111 до 0.620%.

Для анализа физического смысла ангармонических составляющих смещений атомов, полученных по рентгеновским данным, они были пересчитаны в распределение плотности вероятности нахождения атома в данной точке пространства. При пересчете только ангармонических составляющих распределение плотности вероятности содержит как положительные, так и отрицательные области. Последние исчезают при добавлении гармонических составляющих. Отметим, что максимумы ангармонических распределений соответствуют локальным минимумам потенциальной энергии атома, где атом проводит относительно больше времени. В соединениях семейства лангасита наиболее существенный ангармонизм установлен у атомов в позициях 3f и 3e (важно, что обе позиции находятся на осях 2). В кристалле $\text{La}_3\text{Ta}_{0,25}\text{Zr}_{0,50}\text{Ga}_{5,25}\text{O}_{14}$ — это атомы ($\text{Ga}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$) и La.

Известно [46], что направлениями в кристаллах класса 32, в которых продольный пьезоэлектрический эффект наиболее выражен, являются оси симметрии второго порядка. На рис. 2в в [31] видно, что катион La в позиции 3e и анионы кислорода имеют противоположные направления максимальных ангармонических смещений. При

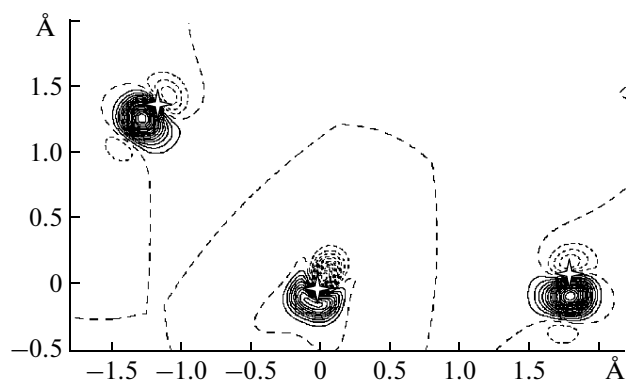


Рис. 3. Распределения ангармонических составляющих плотности вероятности нахождения атомов в данной точке пространства в кристалле $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Сечение через атом ($\text{Ga}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}$) на оси симметрии 2 и два атома O из его тетраэдра $[(\text{Ga}_{0,60}\text{Ge}_{0,40})\text{O}_4]$. Равновесные положения атомов отмечены крестиками.

приложении давления вдоль оси 2 катионы и анионы, вероятно, будут смещаться в противоположные стороны с образованием некомпенсированных электрических диполей. Вместе с тем рис. 2а в [31] показывает, что атомы ($\text{Ga}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$) в позиции 3f будут смещаться со связанными с ними атомами кислорода в одну сторону, что не должно давать существенного вклада в пьезосвойства. Для других кристаллов картина аналогичная. Например, в кристалле $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ также наблюдается согласованный характер расположения экстремумов функции плотности вероятности для атомов ($\text{Ga}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}$) в тетраэдре на оси симметрии 2 и соответствующих атомов O (рис. 3).

Полученные результаты согласуются с расчетами *ab initio* [47] о вкладах отдельных атомов в пьезоэлектрический коэффициент e_{11} . Последние показывают, что доминирующий вклад (69–82%) в пьезокоэффициент e_{11} вносит сдвиг крупного катиона 3e, а сдвиг катиона 3f в тетраэдре на оси 2, напротив, уменьшает этот эффект на 17–32%. Итак, анализ распределения ангармонических составляющих атомных смещений позволяет понять, какие атомы и как будут смещаться при определенном внешнем воздействии на кристалл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам прецизионного рентгеноструктурного анализа специально подобранной серии кристаллов с изоморфными замещениями предлагается схема возникновения пьезоэлектричества в кристаллах семейства лангасита. Косвенный способ определения возможного сдвига атомов при внешнем воздействии состоит в анализе подвижек атомов при изоморфных замещениях. В работе исследовано влияние конкретных

замещений на подвижки всех атомов структуры. В частности, показано, что замещение в структуре $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ атомов ниобия на тантал, которые сами расположены в октаэдрах, т.е. переход к структуре $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, ведет к максимальным и разнонаправленным сдвигам вдоль осей симметрии 2 атомов La и Ga, расположенных в других полиэдрах (в восьмивершиннике и тетраэдре). При других замещениях атомов в структурах кристаллов семейства лангасита также наблюдаются разнонаправленные сдвиги катионов именно в этих двух позициях.

Особое значение имеет определение с достаточной точностью ангармонизма атомных смещений в изученных соединениях. Пересчет параметров ангармонизма в распределение плотности вероятности нахождения атома в данной точке пространства дает важную информацию о потенциальном поведении атомов при внешних воздействиях на кристалл. Если этот пересчет выполнен без учета гармонических составляющих атомных смещений, то максимумы таких распределений указывают на области, в которых атом проводит относительно больше времени, смещаясь из своего равновесного положения. Есть основание полагать, что при определенных внешних воздействиях на кристалл, атом сместится в положение, близкое к максимуму такого распределения.

Представляется вероятной следующая схема возникновения пьезоэлектричества в кристаллах семейства лангасита. При приложении давления вдоль оси симметрии 2 крупный атом в томсоновском кубе и окружающие его кислороды сдвигаются разнонаправленно вдоль этой оси с образованием некомпенсированных электрических диполей. Исследования подтверждают, что именно атом в восьмивершиннике и его окружение дают основной вклад в пьезосвойства. Сдвиг атома в тетраэдре на двойной оси симметрии проходит однонаправленно со сдвигами ближайших атомов кислорода, что слабо действует на пьезосвойства. Катионы в октаэдрах и тетраэдрах на оси 3 аналогично слабо влияют на пьезосвойства вдоль оси симметрии 2. Разумеется, весьма желательны прецизионные структурные исследования в процессе внешних воздействий, но экспериментов достаточной точности пока нет.

Авторы выражают благодарность Б.В. Миллю за предоставленные образцы и помощь при подготовке рукописи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00444-а и 11-02-12089-офим-2011) и гранта Ведущей научной школы, основанной в свое время Н.В. Беловым (№ НШ-4034.2010.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947 г.
2. Милль Б.В., Буташии А.В., Эллен А.М., Майер А.А. // Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 7. С. 1848.
3. ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. FIZ Karlsruhe, Germany. The National Institute of Standards and Technology, U.S.A.
4. Милль Б.В. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1706.
5. Каминский А.А., Саркисов С.Э., Милль Б.В., Ходжабабян Г.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 1. С. 93.
6. Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 406.
7. Каминский А.А., Милль Б.В., Саркисов С.Э. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. С. 197.
8. Андреев И.А. // Журн. техн. физики. 2006. Т. 76. № 6. С. 80.
9. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA. P. 133.
10. Honal M., Fachberg R., Holzheu T. et al. // Proc. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA. P. 113.
11. Белоконова Е.Л., Симонов М.А., Буташии А.В. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1099.
12. Белоконова Е.Л., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363.
13. Белоконова Е.Л., Милль Б.В. // Кристаллохимическая систематика минералов. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 140.
14. Белоконова Е.Л., Стефанович С.Ю., Писаревский Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 11. С. 1786.
15. Takeda H., Sugiyama K., Inaba K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. P. 2. 1997. V. 36. P. L919.
16. Молчанов В.Н., Максимов Б.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. Вып. 4. С. 244.
17. Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Милль Б.В. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 813.
18. Милль Б.В., Клименкова А.А., Максимов Б.А. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 520. № 5. С. 841.
19. Дудка А.П., Милль Б.В., Писаревский Ю.В. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 599.
20. Дудка А.П., Писаревский Ю.В., Симонов В.И., Милль Б.В. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 798.
21. Iwataki T., Oshato H., Tanaka K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 1409.
22. Araki N., Oshato H., Kakimoto K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 4099.
23. Graafsma H. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 372.
24. Gorfman S.V., Schmidt O., Pietsch U. et al. // Z. Kristallogr. 2007. B. 222. S. 396.
25. Gorfman S.V., Tsirelson V.G., Pietsch U. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 387.

26. *Gorfmán S.V., Tsirelson V.G., Pucher A.* // Acta Cryst. A. 2006. V. 62. P. 1.
27. *Katrusiak A.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 135.
28. *Schmidt O., Gorfmán S.V., Bohaty L. et al.* // Acta Cryst. A. 2009. V. 65. P. 267.
29. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1440.
30. *Дудка А.П., Миль Б.В.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 478.
31. *Дудка А.П., Читра Р., Чоудхури Р.Р. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1112.
32. *Дудка А.П., Миль Б.В.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С.
33. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 83.
34. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
35. *Дудка А.П., Стрельцов В.А.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 2. С. 517.
36. *Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А.* // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 818.
37. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
38. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 354.
39. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 27.
40. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
41. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
42. *Le Page Y., Gabe E.J.* // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. P. 254.
43. *Hamilton W. C.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 502.
44. *Abrahams S.C., Keve E.T.* // Acta Cryst. A. 1971. V. 27. P. 157.
45. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
46. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* // Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 639 с.
47. *Chen J., Zheng Y., Kong H., Shi E.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 012901.