

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Fh, 61.68.+n, 77.80.-e, 77.84.Cg, 81.05.Je, 81.30.Hd

Кристаллическая структура титаната бария при воздействии давления и температуры

С. Г. Джабаров*

**Институт физики им. Г. Абдуллаева НАН Азербайджана,
просп. Г. Джавида, 33,
AZ-1143, Баку, Азербайджанская Республика*

Детально исследована кристаллическая структура титаната бария BaTiO_3 со структурой типа смещения, в которой наблюдается целый ряд физических явлений, изучение которых является одной из наиболее актуальных задач современной физики конденсированных сред, — сегнетоэлектричество, пироэлектрический эффект, пьезоэлектричество, структурные фазовые переходы. Представлены результаты исследования температурной и барической зависимостей кристаллических параметров и особенностей фазовых переходов в BaTiO_3 .

Детально досліджено кристалічну структуру титанату барію BaTiO_3 зі структурою типу зміщення, у якій спостерігається цілий ряд фізичних явищ, вивчення яких є одним з найактуальніших завдань сучасної фізики конденсованих середовищ, — сегнетоелектрика, піроелектричний ефект, п'єзоелектрика, структурні фазові переходи. Представлено результати дослідження температурної та баричної залежностей кристалічних параметрів й особливостей фазових переходів у BaTiO_3 .

Review is aimed at detailed study of the crystal structure of barium titanate BaTiO_3 with displacement-type structure. In such a structure, there are several interesting physical phenomena, the study of which is one of the most topical problems of contemporary condensed matter physics, namely, ferroelectricity, pyroelectric effect, piezoelectricity, structural phase transitions. The results of studies of the temperature and pressure dependences of the crystal parameters and features of phase transitions in BaTiO_3 are presented.

Ключевые слова: титанат бария, сегнетоэлектричество, пироэлектрический эффект, пьезоэлектричество, структурные фазовые переходы.

Ключові слова: титанат барію, сегнетоелектрика, піроелектричний ефект, п'єзоелектрика, структурні фазові переходи.

Keywords: barium titanate, ferroelectricity, pyroelectric effect, piezoelectricity, structural phase transitions.

(Получено 22 июня 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование физических свойств оксидных сегнетоэлектрических материалов является одной из наиболее актуальных задач современной физики конденсированного состояния. Это связано с широким кругом уникальных физических явлений, которые наблюдаются в таких соединениях при высоких давлениях и температурах: формирование сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических состояний, структурные фазовые переходы различного типа, развитие магнитоэлектрического эффекта.

Кроме того, такие материалы находят широкое применение в современной электронике, что обуславливает необходимость тщательного изучения их структуры и физических свойств.

Относительная простота кристаллической структуры делает перовскитные сегнетоэлектрики удобными модельными объектами для теоретических расчётов, в том числе для описания сегнетоэлектрического эффекта, построения моделей развития магнитоэлектрического эффекта и других сложных физических явлений.

Кроме этого, перспективы создания новых уникальных материалов для различных технологических применений, в которых электрическими и магнитными свойствами можно управлять через варьирование особенностями атомной структуры, сделали исследование кристаллической структуры сегнетоэлектриков-мультиферроиков одной из наиболее актуальных проблем современной физики конденсированного состояния. В настоящее время ведутся широкомасштабные исследования известных материалов и поиск новых материалов.

Физические свойства сегнетоэлектрических материалов напрямую связаны с особенностями их строения на атомарном уровне. Структурные исследования при высоких давлениях, при низких и высоких температурах дают уникальную возможность изучения взаимосвязи изменений структурных параметров кристалла, межатомных расстояний и углов с изменениями магнитной структуры и макроскопических физических свойств, что необходимо для понимания природы и механизмов физических явлений.

В данном обзоре представлены результаты исследования структурных изменений сегнетоэлектрика типа смещение BaTiO_3 при высоких давлениях при высоких и низких температурах методом рентгеновской дифракции.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Перовскитовая структура

Среди неорганических соединений выделяют группу кристаллов, у которых основными структурными элементами являются октаэдры BO_6 , сочленённые друг с другом разными способами. Среди октаэдрических структур особое место занимает семейство перовскита, в том числе слоистые перовскитоподобные, содержащие двумерные одинарные, двойные и т.д. слои связанные вершинами октаэдров.

Структура перовскита впервые была обнаружена в CaTiO_3 [1]. Идеальный перовскит представляет собой простейшую структуру ионных кристаллов с двумя разными катионами. Перовскит является беспараметрической структурой и положение всех ионов в этих структурах полностью задаётся величиной параметра примитивной кубической ячейки a_0 . В ячейке имеется одна единица ABO_3 ($Z = 1$), а для координат ионов обычно используется один из двух вариантов выбора начала координат в пространственной группе $Pm\bar{3}m$. В основном используется случай, в котором в объёмном каркасе октаэдры BO_6 , соединены с катионами А в кубооктаэдрических анионных пустотах (рис. 1).

Параметр ячейки правильного перовскита a определяется при помощи межатомных расстояний А–О и В–О. Если рассматривать упаковку как идеальную, в которой ионные радиусы R_A , R_B и R_O таковы, что все ближайшие катионы и анионы в структуре касаются друг друга, то параметр ячейки правильного перовски-

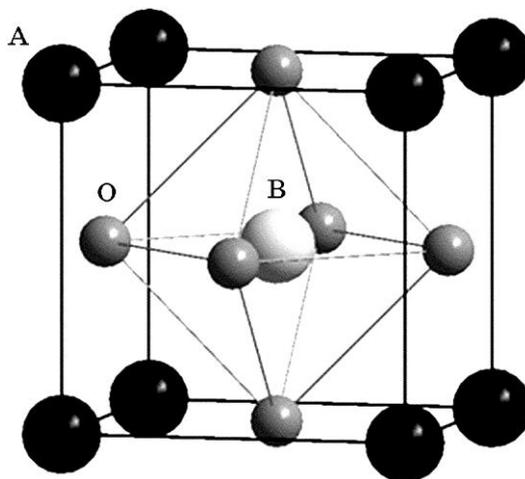


Рис. 1. Идеальная перовскитовая структура ABO_3 .¹

та a можно представить следующим образом:

$$R_A = 2\sqrt{2}R_0 = 2(R_O + R_B) = \sqrt{2}(R_A + R_O). \quad (1)$$

Структура перовскита сохраняется также при отличии размеров ионов от идеального соотношения (1). Гольдшмидт ввёл понятие толеранс-фактора t для описания степени этого отклонения:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O). \quad (2)$$

При идеальном виде упаковки $R_A = R_O$ в слое AO_3 ионы А и О, О и О касаются друг друга, а катионы В полностью соответствуют размерам октаэдрических анионных пустот ($R_B = 0,41R_O$). В данном случае (но не только в этом) $t = 1$. При $R_A > R_O$ размеры октаэдрических пустот увеличиваются так, что туда помещаются катионы В с $R_A > 0,41R_O$ и ионы О оказываются раздвинутыми. При $R_A < R_O$ ионы А становятся меньшими, чем полость с $Z_A = 12$ и параметр кубической ячейки определяется в первую очередь величиной $2(R_B + R_O)$. Следовательно, в структуре перовскита величины пустот с $Z_A = 12$ и $Z_B = 6$ взаимосвязаны, и данная особенность определяет широкую приспособляемость её к ионам разных размеров. И поэтому соединения со структурой типа перовскита распространены очень широко и число известных простых и сложных по составу кристаллов, которые принадлежат этому семейству, насчитывает несколько тысяч. Предельные значения t для оксидов меняются $1,0 \geq t \geq 0,8$.

Однако толеранс-фактор недостаточен для полного описания состояния связей в структуре перовскита. Более точные сведения о состоянии связей А–О, В–О, О–О можно получить из геометрических соотношений (рис. 1). При отличии соотношений радиусов ионов от идеальных (1), параметр решётки кристалла определяется одним из следующих выражений:

$$2(R_B + R_O) = a, \quad \sqrt{2}(R_A + R_O) = a, \quad (3)$$

в зависимости от того, какие из рассматриваемых пар ионов в данном соединении наиболее тесно соприкасаются между собой. Тогда величины

$$S_{AO} = a_0 / \sqrt{2}(R_A + R_O), \quad S_{BO} = a_0 / \sqrt{2}(R_B + R_O), \quad S_{OO} = a_0 / 2\sqrt{2}R_O, \quad (4)$$

где a_0 — экспериментальное значение параметра (кубической) решётки, характеризуют степень напряжённости каждой из связей. Действительно, для идеальной упаковки ($R_A = R_O, R_B = 0,41R_O$)

$S_{AO} = S_{BO} = S_{OO} = 1$. При $S_{ik} < 1$ связи напряжены, при $S_{ik} > 1$ ионам типа i свободно в такой упаковке. Ясно, что в любом кристалле ABO₃, по крайней мере, одна из величин $S_{ik} \leq 1$. Значение a_0 , выпадающее из соотношения $t = S_{BO}/S_{AO}$ характеризует решётку реального кристалла. Помимо кристаллов с правильной структурой перовскита различают ещё множество схожих структур, в которых также наблюдаются малые смещения атомов из частных положений в кубической ячейке. Эти структуры носят названия кристаллов семейства перовскита. Во всех кристаллах семейства перовскита сохраняются важнейшие признаки структуры правильного перовскита: кубическая упаковка слоёв AO₃ и заполнение ионами В всех октаэдров, которые связаны вершинами в трёхмерный каркас [2–4].

Во всех перовскитоподобных соединениях основной причиной возникновения сегнетоэлектричества являются различные изменения октаэдра BO₆ в структуре ABO₃. В идеальной перовскитной структуре межатомные расстояния одинаковы, и ни при каких условиях сегнетоэлектричество не может наблюдаться. В случае отклонений от идеальной структуры происходят значительные смещения атомов, и при этом происходит спонтанная поляризация, в результате чего возникает сегнетоэлектричество. Поэтому перовскиты считаются сегнетоэлектриками типа смещения. Искажённый кристалл принадлежит к одному из полярных классов тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической систем. Все полярные искажения структуры устраняются при повышении температуры, а направление дипольных моментов, появляющихся при смещении, ионов, может быть изменено внешним электрическим полем. Искажениями такого типа обладают многие представители окисных сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков: BaTiO₃ [5], PbTiO₃ [6], Pb₂MgWO₆ [7] и др.

2.2. Синтез и спекание сегнетоэлектрической керамики титаната бария

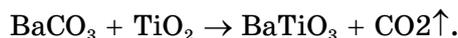
Керамические образцы титаната бария получают стандартным методом твёрдофазной реакции [8]. Кинетика образования при твёрдофазном синтезе новых структур определяется: коэффициентами диффузии атомов и их зависимостью от температуры, образованием в реакционной зоне фаз постоянного и переменного состава и т.д. К сожалению, несмотря на исследования физико-химических процессов образования оксидных перовскитов, до настоящего времени не проведены теоретические оценки необходимой совокупности термодинамических параметров для успешного синтеза перовскитов любого задаваемого состава. Большинство сложнооксидных материалов получают по твёрдофазной

ТАБЛИЦА 1. Структурные параметры BaTiO_3 синтезированных при различных температурах.²

Фазы	Температура синтеза	Параметры ячейки		Объём ячейки	Спонтанная деформация
	$T_{\text{отж}}, \text{K}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V_{\text{яч}}, \text{Å}^3$	$c/a - 1$
Кубическая	723	4,067(2)	–	67,3(1)	–
	763	4,058	–	66,8	–
	823	4,040	–	65,9	–
	923	4,028	–	65,4	–
Тетрагональная	1023	4,027	4,032	65,4	0,001(1)
	1123	4,025	4,031	65,3	0,002
	1223	4,022	4,029	65,2	0,002
	1473	4,014	4,029	64,9	0,004

технологии в реакциях типа оксид–оксид, оксид–гидроксид или оксид–углекислоты [9].

Керамику BaTiO_3 получают обычно путём спекания при высокой температурой 1573–1673 К эквимолекулярной смеси BaCO_3 и TiO_2 . При этом происходит следующая реакция:



Более подробное описание режима синтеза приведено в работах [10–13].

В таблице 1 приведены структурные параметры перовскитовых фаз BaTiO_3 , образующихся после отжига при разных температурах. Можно видеть, что низкотемпературный отжиг BaTiO_3 (до 923 К) гель-смеси приводит к образованию кубической фазы. Причём с повышением температуры отжига при комнатной температуре уменьшается значение параметра a ячейки. Отжиг в интервале температур $1023 \text{ K} \leq T_{\text{отж}} \leq 1473 \text{ K}$ приводит к существованию при комнатной температуре тетрагональной фазы BaTiO_3 с увеличением спонтанной деформации (тетрагональное искажение) при увеличении $T_{\text{отж}}$ [14].

2.3. Влияние высокой температуры на кристаллическую структуру BaTiO_3

Титанат бария BaTiO_3 является одним из наиболее известных и изученных сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита [15–17]. Открытие в 1945 г. Вулом и Гольдманом сегнетоэлек-

тричества в кристалле BaTiO₃, не содержащем водорода, в существенной степени изменило физическое понимание данного явления [18]. Композитные материалы на основе сегнетоэлектрических наночастиц титаната бария BaTiO₃ являются перспективными материалами для создания конденсаторов, обладая одновременно высокими значениями диэлектрической проницаемости и напряжения пробоя, а также хорошими механическими свойствами [5, 19, 20].

Относительная простота кристаллической структуры типа перовскита делает титанат бария удобным модельным объектом для построения теоретических моделей сегнетоэлектрического эффекта в ионных кристаллах [21, 22]. Развитие сегнетоэлектрического эффекта в титанате бария связано с искажением кислородного октаэдра в тетрагональной кристаллической структуре с соответствующими изменениями положения атомов кислорода и титана.

При нормальном давлении в диапазоне температур 0–180 К кристаллические структуры BaTiO₃ соответствуют ромбоэдрической кристаллической структуре симметрии $R\bar{3}m$. При повышении температуры наблюдается следующая последовательность структурных фазовых преобразований: ромбоэдрическая фаза $R\bar{3}m$ (180 К) → орторомбическая $Amm2$ (263 К) → тетрагональная $P4mm$ (403 К) → кубическая $Pm\bar{3}m$ [23].

В низкотемпературных фазах BaTiO₃, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами [24], ион титана смещается из центра элементарной ячейки, а, следовательно, из центра октаэдра TiO₆ и возникает спонтанная поляризация — появление в низкотемпературных фазах электрических диполей Ti–O. В соседних доменах диполи ориентированы параллельно друг другу. Спонтанная поляризация происходит вдоль полярных осей (рис. 2), число эквивалентных осей спонтанной поляризации типа $|100|$ равно 6 в тетрагональной фазе, 12 осей типа $|110|$ в орторомбической и 8 осей типа $|111|$ в ромбоэдрической фазах [25, 26].

На рисунке 3 представлены температурные зависимости пара-

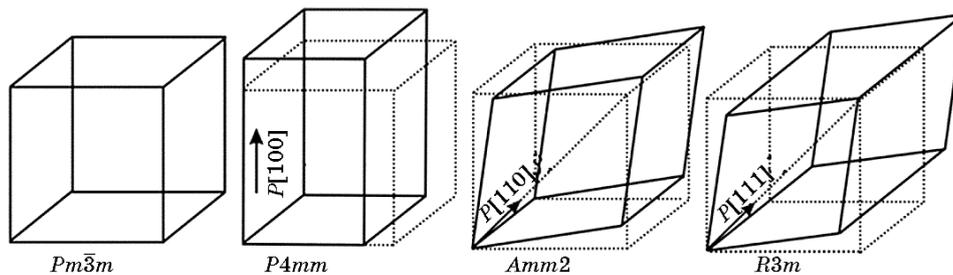


Рис. 2. Элементарная ячейка титаната бария. Стрелками показаны направления полярных осей в спонтанно поляризованных модификациях.³

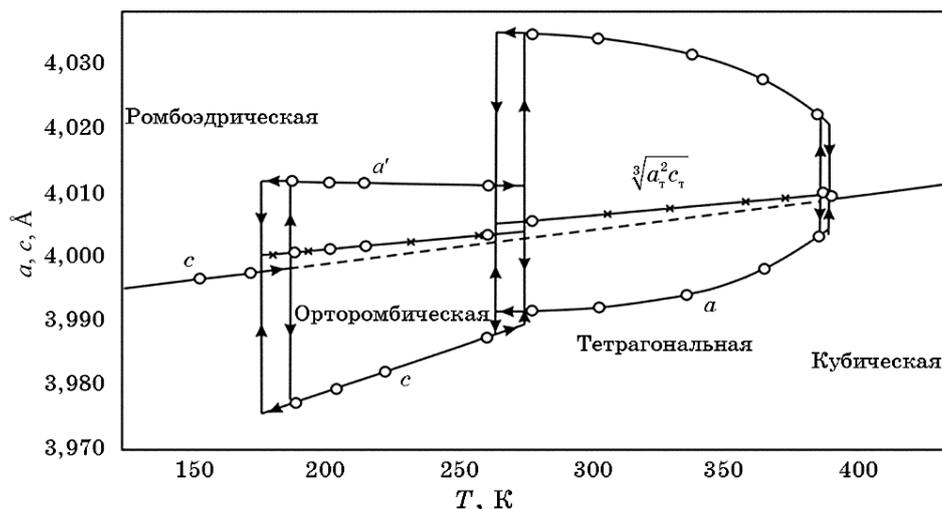


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки ромбоэдрической, орторомбической, тетрагональной и кубической фаз титаната бария при нормальном давлении.⁴

метров элементарной ячейки для каждой фаз BaTiO_3 [27].

2.3.1. Кубическая фаза

В параэлектрической фазе кристаллическая структура BaTiO_3 обладает кубической симметрией с пространственной группой $R\bar{3}m$ [5, 28, 29]. При температуре $T = 406 \text{ K}$ параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 4,009 \text{ \AA}$ [29]. Все атомы в данной структуре находятся в частных положениях: Ba:(0, 0, 0); Ti:($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$); O:($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$), ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Иногда бывает удобным представлять перовскитовую структуру с несколько другой точки зрения, а именно, выбирая начало в атоме Ba. Каждый атом бария окружён шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах правильного октаэдра. Октаэдры, связанные своими вершинами, образуют трёхмерный каркас, а возникающие большие полости заняты атомами бария. Однако с кристаллохимической точки зрения перовскитовую структуру удобнее рассматривать как гранецентрированную кубическую плотнейшую упаковку ионов Ba^{2+} и O^{2-} . В плотнейших упаковках имеются два типа полостей: тетраэдрические и октаэдрические. В кристаллах BaTiO_3 ионы Ti^{4+} заселяют только октаэдры, образованные ионами O^{2-} , причём эти октаэдры связаны своими вершинами [30].

Температурная зависимость изменения значения объёма элементарной ячейке для кубической фазы носит линейный харак-

тер [28]: $V = 64,4576 + 0,00218T$. Рассчитанные значения объёмного коэффициента теплового расширения $\alpha = V^{-1}(dV/dT)_P$ для кубической фазы: $\alpha = 3,3821 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

2.3.2. Тетрагональная фаза

При температурах ниже 403 К BaTiO₃ переходит в фазу с пространственной группой $P4mm$ и приобретает тетрагональную симметрию [31–33]. Это — фазовый переход, связанный с переходом из параэлектрической в кубическую фазу, и является фазовым переходом первого рода [21]. Сегнетоэлектрическое состояние в BaTiO₃ обусловлено смещением атомов. Атомы смещаются из своих начальных положений вдоль одной из осей $|001|$. При этом происходят тетрагональные искажения параметров решётки и именно в результате этого тетрагонального искажения происходят определённые превращения в октаэдре TiO₆, образованные атомами Ti и O. Вследствие этого в кристалле BaTiO₃ происходит

ТАБЛИЦА 2. Информация о расчётной рентгеновской дифрактограмме BaTiO₃ в тетрагональной $P4mm$ -фазе при комнатной температуре (h, k, l — индексы Миллера, 2θ — угол дифракции, d_{hkl} — межплоскостное расстояние, $|F(hkl)|$ — структурный фактор, FWHM — полная ширина на уровне половинной амплитуды).⁵

h	k	l	2θ	$d_{hkl}, \text{Å}$	$ F(hkl) $	FWHM
1	0	0	25,651	4,0296	22,37	0,138
1	0	1	36,76	2,83687	55,1	0,1575
1	1	0	36,926	2,82454	54,92	0,1578
1	1	1	45,504	2,31292	42,81	0,1767
0	0	2	52,714	2,0148	68,31	0,1951
2	0	0	53,214	1,99725	68,24	0,1965
1	0	2	59,636	1,79892	21,14	0,215
2	1	0	60,097	1,78639	20,96	0,2164
1	1	2	66,096	1,64026	44,99	0,2357
2	1	1	66,423	1,63311	45,44	0,2368
2	0	2	78,193	1,41843	55,9	0,2808
2	2	0	78,6	1,41227	55,88	0,2825
0	0	3	83,51	1,3432	20,89	0,3037
2	1	2	84,012	1,33666	20,15	0,306
1	0	3	89,271	1,27315	39,73	0,3313

ТАБЛИЦА 3. Структурные параметры в тетрагональной $R4mm$ -фазе соединения $BaTiO_3$.⁶

Параметры	Температура образца, К				
	280	290	300	320	350
Параметры решётки					
a , Å	3,9970(5)	3,9925(5)	3,99095(29)	3,9938(3)	3,9956(5)
c , Å	4,0314(6)	4,0365(5)	4,0352(3)	4,0361(3)	4,0354(5)
Объём ячейки V , Å ³	64,406(26)	64,341(24)	64,271(14)	64,378(16)	64,426(24)
Координаты атомов					
Ba (0, 0, 0)					
Ti ($1/2$, $1/2$, $1/2 + \delta z_{Ti}$)					
δz_{Ti}	0,0203(10)	0,0215(10)	0,0224(6)	0,0215(7)	0,0195(11)
O1 ($1/2$, $1/2$, δz_{O1})					
δz_{O1}	-0,0258(6)	-0,0253(6)	-0,0244(4)	-0,0233(5)	-0,0251(7)
O2 ($1/2$, 0, $1/2 + \delta z_{O2}$)					
δz_{O2}	-0,0123(10)	-0,0105(9)	-0,0105(5)	-0,0095(6)	-0,0110(10)

спонтанная поляризация и возникает сегнетоэлектричество. При нормальных условиях параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 3,994 \text{ \AA}$ и $c = 4,036 \text{ \AA}$, параметр тетрагонального искажения $c/a = 1,011$ [34]. Полученные кристаллические данные при комнатной температуре от рентгеновской дифрактограммы показаны в табл. 2 [31].

Координаты атомов в этой структуре могут быть выражены через три параметра δz_{Ti} , δz_{O1} и δz_{O2} , представляющие собой смещения этих атомов из своих первоначальных положений: Ba:(0, 0, 0); Ti:($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{\text{Ti}}$); O1:($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, δz_{O1}), 2O2:($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{\text{O2}}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{\text{O2}}$) [30]. Для тетрагональной фазы рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки и координаты атомов представлены в табл. 3 [35].

Температурная зависимость изменения значения объёма элементарной ячейке для тетрагональной фазы носит линейный характер [29]: $V = 64,2665 + 0,00173T$. Рассчитанные значения объёмного коэффициента теплового расширения $\alpha = V^{-1}(dV/dT)_P$ для кубической фазы: $\alpha = 2,6919 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

2.3.3. Орторомбическая фаза

При температуре $T = 263 \text{ K}$ в титаната бария наблюдается следующий фазовый переход в орторомбическую фазу с пространственной группой $Amm2$ [35, 36]. Оси a и b параллельны диагоналям грани псевдокубической ячейки, a ось c параллельна её ребру. Полярная ось параллельна оси, обозначенной через a , т.е. длинной диагонали грани псевдокубической ячейки. Положения атомов могут быть рассчитаны через смещения атомов из исходных положений, находящихся на элементах симметрии кубической фазы. Искажение кислородных октаэдров в тетрагональной и орторомбической фазах очень невелико; можно считать, что в обеих фазах это небольшое искажение обусловлено смещениями Ti и Ba вдоль полярной оси [30]. Орторомбическая фаза также сегнетоэлектрическая фаза, направление спонтанной поляризации оказывается параллельным одному из направлений $|110|$ исходной кубической фазы [29].

Координаты атомов в этой структуре могут быть выражены через четыре параметра δz_{Ti} , δz_{O1} , δy_{O2} и δz_{O2} , представляющие собой смещения этих атомов из своих первоначальных положений: 2Ba:(0, 0, 0), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$); 2Ti:($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{\text{Ti}}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, δz_{Ti}); 2O1:(0, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{\text{O1}}$), (0, $\frac{1}{2}$, δz_{O1}); 4O2:($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} + \delta y_{\text{O2}}$, $\frac{1}{4} + \delta z_{\text{O2}}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} + \delta y_{\text{O2}}$, $\frac{3}{4} + \delta z_{\text{O2}}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} - \delta y_{\text{O2}}$, $\frac{1}{4} + \delta z_{\text{O2}}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} - \delta y_{\text{O2}}$, $\frac{3}{4} + \delta z_{\text{O2}}$) [36].

Для орторомбической фазы рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки и координаты атомов представлены в табл. 4 [35].

ТАБЛИЦА 4. Структурные параметры в орторомбической *Amm*2-фазе соединения ВаTiO₃.⁷

Параметры	Температура образца, К				
	190	210	230	250	270
Параметры решётки					
<i>a</i> , Å	3,9828(3)	3,9806(5)	3,9841(3)	3,9855(5)	3,9874(3)
<i>b</i> , Å	5,6745(5)	5,6710(8)	5,6741(5)	5,6738(8)	5,6751(5)
Объём ячейки <i>V</i> , Å ³	128,63(3)	128,46(5)	128,66(3)	128,67(5)	128,76(3)
Координаты атомов					
Ва (0, 0, 0)					
Ti (½, 0, ½ + δ <i>z</i> _{Ti})					
δ <i>z</i> _{Ti}	0,0170(5)	0,0143(10)	0,0079(8)	0,0124(13)	0,0169(6)
O1 (0, 0, ½ + δ <i>z</i> _{O1})					
δ <i>z</i> _{O1}	-0,0110(6)	-0,0110(3)	-0,0146(6)	-0,0091(12)	-0,0090(8)
O2 (½, ¼ + δ <i>y</i> _{O2} , ¼ + δ <i>z</i> _{O2})					

ТАБЛИЦА 5. Структурные параметры в ромбоэдрической R3m-фазе соединения BaTiO₃.⁸

Параметры	Температура образца, К				
	15	20	40	70	100
Параметры решётки					
a , Å	4,00360(25)	4,0036(4)	4,0035(4)	4,0042(4)	4,0042(4)
α , °	89,839(1)	89,840(2)	89,843(2)	89,837(2)	89,836(2)
Объём ячейки V , Å ³	64,172(12)	64,170(18)	64,168(19)	64,200(19)	64,201(20)
Координаты атомов					
Ba (0, 0, 0)					
Ti ($\frac{1}{2} + \delta x_{Ti}$, $\frac{1}{2} + \delta x_{Ti}$, $\frac{1}{2} + \delta x_{Ti}$)	-0,0128(4)	-0,0120(7)	-0,0153(6)	-0,0155(6)	-0,0107(5)
δx_{Ti}					
O ($\frac{1}{2} + \delta x_0$, $\frac{1}{2} + \delta x_0$, δz_0)	0,0109(4)	0,0116(5)	0,0088(6)	0,0086(6)	0,0113(7)
δx_0					
δz_0	0,01930(23)	0,0195(3)	0,0183(4)	0,0175(4)	0,0200(3)

Продолжение таблицы 5.

Параметры	Температура образца, К			
	130	150	170	180
Параметры решётки				
a , Å	4,00385(25)	4,0057(4)	4,0041(3)	4,0043(3)
α , °	89,843(1)	89,846(2)	89,852(1)	89,855(1)
Объём ячейки V , Å ³	64,184(12)	64,272(21)	64,196(12)	64,206(12)
Координаты атомов				
Ba (0, 0, 0)				
Ti ($1/2 + \delta x_{Ti}$, $1/2 + \delta x_{Ti}$, $1/2 + \delta x_{Ti}$)	-0,0147(4)	-0,0136(6)	-0,0140(4)	-0,0130(5)
δx_{Ti}				
O ($1/2 + \delta x_0$, $1/2 + \delta x_0$, δz_0)	0,0088(4)	0,0093(6)	0,0084(4)	0,0092(5)
δx_0				
δz_0	0,0185(2)	0,0181(4)	0,0185(3)	0,0189(3)

2.3.4. Ромбоэдрическая фаза

При температурах ниже 180 К BaTiO₃ переходит в фазу с пространственной группой $R3m$ и приобретает ромбоэдрическую симметрию. При температуре $T = 180$ К параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 4,0043(3)$ Å, $\alpha = 89,855(1)^\circ$ [35].

Изучение ромбоэдрической фазы осложнено тремя экспериментальными трудностями: она существует только при низких температурах; в этой фазе все образцы сильно сдвойникованы; весьма сложно получить пластинки перпендикулярные псевдокубическому направлению осей $|111|$. Ромбоэдрическое искажение исходной кубической элементарной ячейки состоит в её растяжении по одной из пространственных диагоналей [30].

Координаты атомов в этой структуре могут быть выражены через три параметра δz_{Ti} , δx_o и δz_o , представляющие собой смещения этих атомов из своих первоначальных положений: Ba:(0, 0, 0); Ti:($\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$); 3O:($\frac{1}{2} + \delta z_o$, $\frac{1}{2} + \delta z_o$, δx_o), ($\frac{1}{2} + \delta z_o$, δx_o , $\frac{1}{2} + \delta z_o$), (δx_o , $\frac{1}{2} + \delta x_o$, $\frac{1}{2} + \delta z_o$) [36].

Для ромбоэдрической фазы рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки и координаты атомов представлены в табл. 5 [35].

2.4. Влияние высокого давления на кристаллическую структуру BaTiO₃

В работе [37] проведено исследование кристаллической структуры соединения BaTiO₃ методом рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 5,07 ГПа и комнатной температуре.

При комнатной температуре и нормальном давлении дифракционный спектр соответствует тетрагональной кристаллической структуре с симметрией $P4mm$. С повышением давления $P \approx 2,1$ ГПа происходят заметные изменения в рентгеновских спектрах BaTiO₃. Эти изменения связаны со структурным фазовым переходом из антисегнетоэлектрической орторомбической фазы в параэлектрическую кубическую. Кристаллическая структура параэлектрической фазы описывается кубической симметрией с пространственной группой $Pm3m$. Параметры элементарной ячейки для второй кубической фазы при давлении $P = 2,16$ ГПа составили $a = 3,9931(4)$ Å. Барическая зависимость параметров и объёма элементарной ячейки BaTiO₃ представлены на рис. 4 и 5.

Представленные на рис. 4 и 5 значения параметров и объёма элементарной ячейки содержатся в табл. 6 [37].

Зависимости объёма элементарной ячейки для тетрагональной и кубической фазы титаната бария были аппроксимированы уравнением состояния Берча–Мурнагана [38]:

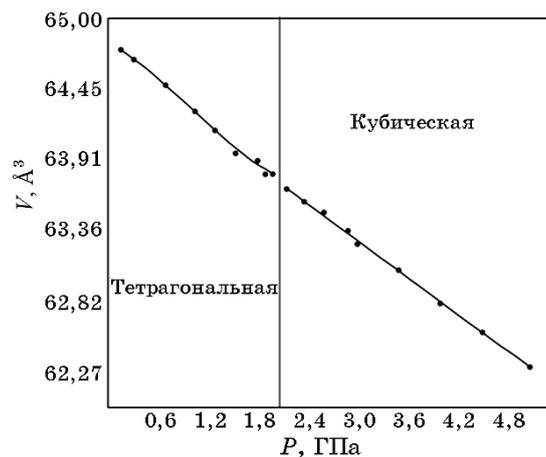


Рис. 4. Зависимость объёма элементарной ячейки для тетрагональной и кубической фаз BaTiO_3 от давления. Данные для каждой фазы представлены при комнатной температуре.⁹

$$P = \frac{3}{2} B_0 (x^{-7/3} - x^{-5/3}) \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4)(x^{-2/3} - 1) \right] \quad (5)$$

где $x = V/V_0$ — относительное изменение объёма, V_0 — объём элементарной ячейки при $P = 0$ ГПа, B_0 и B' — эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия и его первой производной по давлению. Их рас-

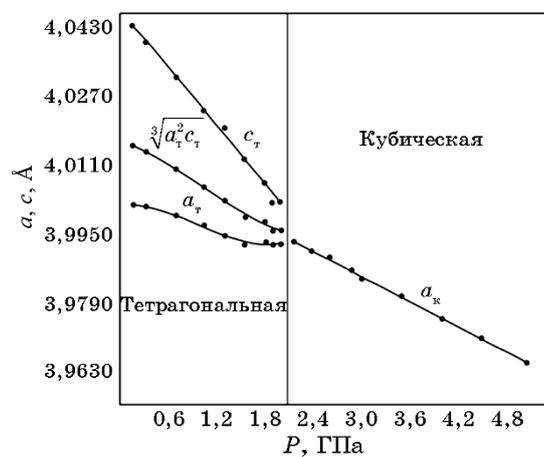


Рис. 5. Барические зависимости параметров элементарной ячейки тетрагональной (a_T , c_T) и кубической (a_K) фазы BaTiO_3 . Данные для каждой фазы представлены при комнатной температуре.¹⁰

ТАБЛИЦА 6. Кристаллографические параметры BaTiO₃ при различных давлениях.¹¹

<i>P</i> , ГПа	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å ³	(<i>a</i> ² <i>c</i>) ^{1/3} , Å
0,16	4,0019(5)	4,0430(5)	1,0103(2)	64,75(2)	4,0156(4)
0,32	4,0013(5)	4,0392(5)	1,0095(2)	64,67(2)	4,0139(4)
0,70	3,9992(4)	4,0313(4)	1,0080(1)	64,48(1)	4,0099(3)
1,05	3,9968(4)	4,0235(4)	1,0067(1)	64,27(1)	4,0057(3)
1,30	3,9945(5)	4,0194(5)	1,0062(2)	64,13(2)	4,0028(4)
1,55	3,9924(4)	4,0123(4)	1,0050(1)	63,95(1)	3,9990(3)
1,80	3,9931(4)	4,0067(4)	1,0034(1)	63,89(1)	3,9976(3)
1,90	3,9924(4)	4,0023(4)	1,0025(1)	63,79(1)	3,9957(3)
2,00	2,9924(5)	4,0022(5)	1,0025(2)	63,79(2)	3,9957(4)
2,16	3,9931(4)		1,0000	63,67(2)	
2,37	3,9910(4)		1,0000	63,57(2)	
2,60	3,9894(4)		1,0000	63,49(2)	
2,88	3,9863(4)		1,0000	63,35(2)	
3,00	3,9843(6)		1,0000	63,25(3)	
3,50	3,9803(5)		1,0000	63,06(2)	
4,00	3,9749(4)		1,0000	62,80(2)	
4,50	3,9705(5)		1,0000	62,59(2)	
5,07	3,9645(6)		1,0000	62,31(3)	

считанные значения для каждой фазы BaTiO₃ представлены в табл. 7.

2.5. Структурные исследования *P–T*-фазовой диаграммы ниобата натрия

При нормальных условиях, вплоть до температуры фазового перехода ($T_c = 403$ К) BaTiO₃ проявляет сегнетоэлектрические свойства. При температурах выше T_c наблюдается структурный фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик с образованием параэлектрической фазы. Воздействие высоких давлений может смещать критическую температуру фазового перехода. В работе [37] показано, что в условиях $P \approx 2$ ГПа переход сегнетоэлектрик–параэлектрик имеет место при комнатной температуре. Установлено, что высокое давление приводит к заметному уменьшению температуры перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую фазу со сред-

ТАБЛИЦА 7. Эмпирические параметры, имеющие смысл модуля все-стороннего сжатия (B) в состоянии равновесия и его первой производной по давлению (B') для различных фаз.¹²

Фаза	$V_0, \text{Å}^3$	$B, \text{ГПа}$	B'	Литература
Кубическая	64,00	162		[39]
		135	6,4	[40]
	65,85	160,84	4,5	[36]
	64,28	167,64	4,45	[41]
	61,30	189		[34]
	60,93	194,2	3,68	[42]
	65,45	169		[43]
	65,45	175		[43]
Тетрагональная	67,50	82,94		[36]
	65,95	96,60		[41]
Орторомбическая	67,81	87,39		[36]
	66,02	97,54		[41]
Ромбоэдрическая	67,76	94,62		[36]
	65,99	103,50		[41]

ним барическим коэффициентом $dT_c/dP = -46 \text{ К/ГПа}$.

В работах по исследованию P – T -фазовых диаграмм, полученных для BaTiO_3 , есть много несоответствий [39]. В работах [39–42] указано, что при $P = 6,5 \text{ ГПа}$ и $T = 130 \text{ К}$ имеет место критическая точка, в которой могут сосуществовать кубическая, тетрагональная, орторомбическая и ромбоэдрическая фазы (рис. 6).

Однако в работах [39, 43] эта точка осталась вне P – T -фазовой диаграммы, и существование такой критической точки опровергнуто (рис. 7).

3. ВЫВОДЫ

1. При высокой температуре $T = 406 \text{ К}$ в сегнетоэлектрике BaTiO_3 обнаружен структурный фазовый переход от тетрагональной кристаллической структуры с пространственной группой $P4mm$ (сегнетоэлектрическая фаза) к высокотемпературной кубической структуре с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (параэлектрическая фаза).

2. При низкой температуре $T = 263 \text{ К}$ в BaTiO_3 обнаружен структурный фазовый переход от тетрагональной кристаллической структу-

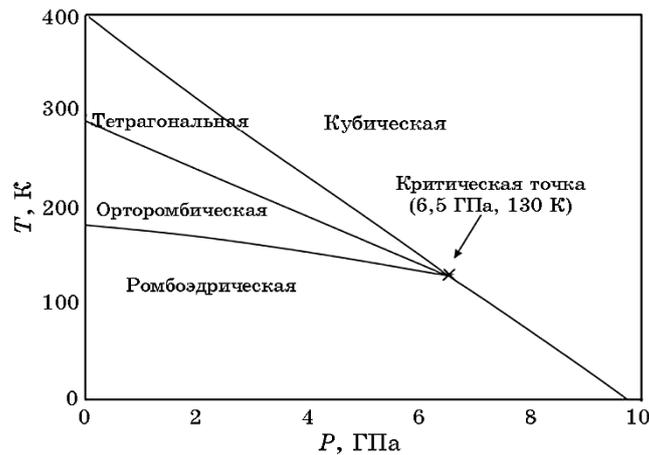


Рис. 6. P - T -фазовая диаграмма титаната бария в диапазоне давлений 0–10 ГПа и температур 0–400 К.¹³

ры с пространственной группой $P4m$ (сегнетоэлектрическая фаза) к низкотемпературной орторомбической структуре с пространственной группой $Amm2$ (сегнетоэлектрическая фаза) и при температуре $T = 180$ К к низкотемпературной ромбоэдрической структуре с пространственной группой $R3m$ (сегнетоэлектрическая фаза).

4. При высоком давлении $P = 2,16$ ГПа и комнатной температуре в BaTiO₃ происходит фазовый переход из тетрагональной фазы с пространственной группой $P4m$ (сегнетоэлектрическая фаза) в кубическую фазу с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (параэлек-

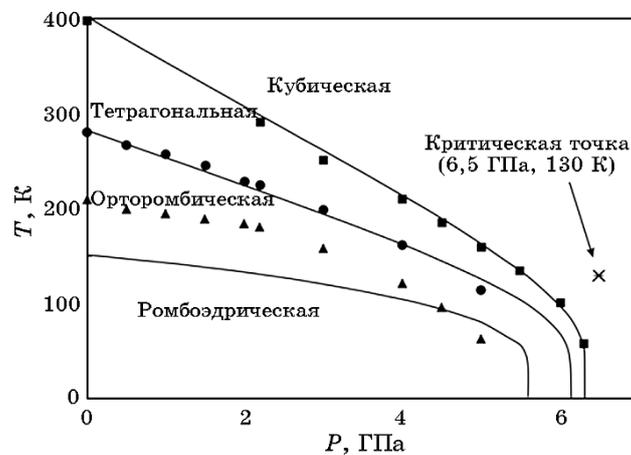


Рис. 7. P - T -фазовая диаграмма титаната бария в диапазоне давлений 0–7 ГПа и температур 0–400 К.¹⁴

трическая фаза).

5. В сегнетоэлектрике BaTiO_3 температура фазового перехода из моноклинной в орторомбическую фазу уменьшается при давлении с коэффициентом $dT_C/dP = -46 \text{ К/ГПа}$.

6. P - T -фазовой диаграммы сложного оксида BaTiO_3 требует исследования в широком диапазоне давлений и температур.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. X. Liu and R. C. Liebermann, *Phys. Chem. Min.*, **20**, No. 3: 171 (1993).
2. К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3* (Новосибирск: Наука: 1981).
3. К. С. Александров, Б. В. Безносиков, *Перовскитоподобные кристаллы (иерархия структур, многообразие физических свойств, возможности синтеза новых соединений)* (Новосибирск: Наука: 1997).
4. К. С. Александров, Б. В. Безносиков, *Перовскиты. Настоящее и будущее (многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений)* (Новосибирск: Наука: 2004).
5. M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, No. 22: 6955 (2008).
6. S. G. Jabarov, D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov, A. V. Belushkin, B. N. Savenko, R. Z. Mektieva, and C. Lathe, *Physics of Solid State*, **53**, No. 11: 2300 (2011).
7. R. Z. Mekhdieva, E. V. Lukin, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, S. H. Jabarov, T. N. Dang, A. I. Mammadov, and B. N. Savenko, *Physics of Solid State*, **56**, No. 4: 765 (2014).
8. Ю. Д. Третьяков, *Соросовский образовательный журнал*, № 4: 35 (1999).
9. А. Е. Панич, Т. Г. Левина, *Физика сегнетоэлектрической керамики* (Ростов-на-Дону: РГУ: 2002).
10. К. Окадзаки, *Технология керамических диэлектриков* (Москва: Энергия: 1976).
11. H. S. Potdar, S. B. Deshpande, and S. K. Date, *Mater. Chem. Phys.*, **58**: 121 (1999).
12. H. Xu and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**: 203 (2003).
13. L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, and C. Liu, *J. Alloys Comp.*, **440**: 78 (2007).
14. Е. В. Чебанова, Ю. В. Кабилов, М. Ф. Куприянов, *Науковедение*, № 4: 1 (2012).
15. M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eoma, M. C. Smoak, and F. Tsui, *App. Phys. Lett.*, **77**, No. 22: 3547 (2000).
16. Z. Lazerevic, N. Romcevic, M. Vijatovic, N. Paunovic, M. Romcevic, B. Stojanovic, and Z. Dohcevic-Mitrovic, *Acta Phys. Pol. A*, **115**, No. 4: 808 (2009).
17. K. Tkacz-Smiesz, A. Kolezynski, and W. S. Ptak, *Sol. Stat. Commun.*, **127**: 557 (2003).
18. Г. А. Смоленский, *Физика сегнетоэлектрических явлений* (Ленинград: Наука: 1985).

19. W. Yang, S. Yua, S. Luo, R. Sun, W.-H. Liao, and C.-P. Wong, *J. Alloys Comp.*, **620**: 315 (2015).
20. C. J. Xiao, C. Q. Jin, and X. H. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **111**: 209 (2008).
21. R. Ramirez, M. F. Lapena, and J. A. Gonzalo, *Phys. Rev. B*, **42**, No. 4: 2604 (1990).
22. S. A. Hayward and E. K. H. Salje, *J. Phys.: Cond. Matter*, **14**, No. 36: L599 (2002).
23. S. Ram, A. Jana, and T. K. Kundu, *J. Appl. Phys.*, **102**: 54 (2007).
24. K. Tkacz-Smiech, A. Koleziynski, and W. S. Ptak, *Sol. Stat. Commun.*, **127**: 557 (2003).
25. В. А. Гуртов, Р. Н. Осауленко, *Физика твёрдого тела для инженеров* (Москва: Техносфера: 2007).
26. С. С. Горелик, М. Я. Дашевский, *Материаловедение полупроводников и диэлектриков* (Москва: МИСиС: 2003).
27. C. Brechignac, P. Houdy, and M. Lehmani, *Nanomaterials and Nanochemistry* (Berlin: Springer: 2007).
28. M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, and B. D. Stojanovic, *Science of Sintering*, **40**: 155 (2008).
29. S. Pradhan and G. S. Roy, *Researcher*, **5**, No. 3: 63 (2013).
30. Ф. Иона, Д. Ширане, *Сегнетоэлектрические кристаллы* (Москва: Мир: 1965) (пер. с англ.).
31. B. Wodecka-Dus and D. Czekaj, *Arch. Met. Mat.*, **54**, No. 4: 923 (2009).
32. P. Kuruva, U. M. S. Rajaputra, S. Sanyadanam, and R. M. Sarabu, *Turk. J. Phys.*, **37**: 312 (2013).
33. A. Rother, M. Reibold, H. Lichte, T. Leisegang, A. A. Levin, P. Paufler, D. C. Meyer, S. Gemming, I. Chaplygin, G. Seifert, A. Ormeci, and H. Rosner, *Phys. Rev. B*, **74**: 134116 (2006).
34. P. Ghosez, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, *Ferroelectrics*, **220**: 1 (1999).
35. G. H. Kwel, A. C. Lawson, and S. J. L. Billinge, *J. Phys. Chem.*, **97**: 2368 (1993).
36. M. Uludogan and T. Cagin, *Turk. J. Phys.*, **30**: 277 (2006).
37. M. Malinowski, K. Lukaszewicz, and S. Asbrink, *J. Appl. Cryst.*, **19**: 7 (1986).
38. F. J. Birch, *J. Geophys. Res.*, **91**: 4949 (1986).
39. S. A. Hayward and E. K. H. Salje, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**: L599 (2002).
40. G. A. Samara, *Phys. Rev.*, **151**: 378 (1966).
41. G. A. Samara, *Ferroelectrics*, **2**: 277 (1971).
42. D. L. Decker, *Phys. Rev. B*, **39**: 2432 (1989).
43. T. Ishidate, S. Abe, H. Takahashi, and N. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 2397 (1997).

REFERENCES

1. X. Liu and R. C. Liebermann, *Phys. Chem. Min.*, **20**, No. 3: 171 (1993).
2. K. S. Aleksandrov, A. T. Anistratov, B. V. Beznosikov, and N. V. Fedoseeva, *Fazovye Perekhody v Kristallakh Galoidnykh Soedineniy ABX₃* [Phase Transitions in Crystals Halides ABX₃] (Novosibirsk: Nauka: 1981) (in Russian).
3. K. S. Aleksandrov and B. V. Beznosikov, *Perovskitopodobnyye Kristally*

- (*Ierarkhiya Struktur, Mnogoobrazie Fizicheskikh Svoistv, Vozmozhnosti Sinteza Novykh Soedineniy*) [Perovskite Crystals (Hierarchy of Structures, Variety of Physical Properties, Possibilities of Synthesis of New Compounds)] (Novosibirsk: Nauka: 1997) (in Russian).
4. K. S. Aleksandrov and B. V. Beznosikov, *Perovskity. Nastoyashchee i Budushchee (Mnogoobrazie Prifaz, Fazovye Prevrashcheniya, Vozmozhnosti Sinteza Novykh Soedineniy)* [Perovskites. The Present and the Future (the Variety of Parent Phase, Phase Transformations, Possibilities of Synthesis of New Compounds)] (Novosibirsk: Nauka: 2004) (in Russian).
 5. M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, No. 22: 6955 (2008).
 6. S. G. Jabarov, D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov, A. V. Belushkin, B. N. Savenko, R. Z. Mextieva, and C. Lathe, *Physics of Solid State*, **53**, No. 11: 2300 (2011).
 7. R. Z. Mekhdieva, E. V. Lukin, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, S. H. Jabarov, T. N. Dang, A. I. Mammadov, and B. N. Savenko, *Physics of Solid State*, **56**, No. 4: 765 (2014).
 8. Yu. D. Tretiyakov, *Sorosovskiy Obrazovatelnyy Zhurnal*, No. 4: 35 (1999) (in Russian).
 9. A. E. Panich and T. G. Levina, *Fizika Segnetoelektricheskoy Keramiki* [The Physics of Ferroelectric Ceramics] (Rostov-on-Don: RGU: 2002) (in Russian).
 10. K. Okadzaki, *Tekhnologiya Keramicheskikh Dielektrikov* [Technology of Ceramic Dielectrics] (Moscow: Energiya: 1976) (in Russian).
 11. H. S. Potdar, S. B. Deshpande, and S. K. Date, *Mater. Chem. Phys.*, **58**: 121 (1999).
 12. H. Xu and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**: 203 (2003).
 13. L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, and C. Liu, *J. Alloys Comp.*, **440**: 78 (2007).
 14. E. V. Chebanova, Yu. V. Kabirov, and M. F. Kupriyanov, *Naukovedenie*, No. 4: 1 (2012) (in Russian).
 15. M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eoma, M. C. Smoak, and F. Tsui, *App. Phys. Lett.*, **77**, No. 22: 3547 (2000).
 16. Z. Lazerevic, N. Romcevic, M. Vijatovic, N. Paunovic, M. Romcevic, B. Stojanovic, and Z. Dohcevic-Mitrovic, *Acta Phys. Pol. A*, **115**, No. 4: 808 (2009).
 17. K. Tkacz-Smiecz, A. Kolezynski, and W. S. Ptak, *Sol. Stat. Commun.*, **127**: 557 (2003).
 18. G. A. Smolenskiy, *Fizika Segnetoelektricheskikh Yavleniy* [The Physics of Ferroelectric Phenomena] (Leningrad: Nauka: 1985) (in Russian).
 19. W. Yang, S. Yua, S. Luo, R. Sun, W.-H. Liao, and C.-P. Wong, *J. Alloys Comp.*, **620**: 315 (2015).
 20. C. J. Xiao, C. Q. Jin, and X. H. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **111**: 209 (2008).
 21. R. Ramirez, M. F. Lapena, and J. A. Gonzalo, *Phys. Rev. B*, **42**, No. 4: 2604 (1990).
 22. S. A. Hayward and E. K. H. Salje, *J. Phys.: Cond. Matter*, **14**, No. 36: L599 (2002).
 23. S. Ram, A. Jana, and T. K. Kundu, *J. Appl. Phys.*, **102**: 54 (2007).
 24. K. Tkacz-Smiecz, A. Koleziynski, and W. S. Ptak, *Sol. Stat. Commun.*, **127**: 557 (2003).
 25. V. A. Gurtov and R. N. Osaulenko, *Fizika Tverdogo Tela dlya Inzhenerov* [Solid State Physics for Engineers] (Moscow: Tekhnosfera: 2007)

- (in Russian).
26. S. S. Gorelik and M. Ya. Dashevskiy, *Materialovedenie Poluprovodnikov i Dielektrikov* [Material Science of Semiconductors and Dielectrics] (Moscow: MISiS: 2003) (in Russian).
 27. C. Brechignac, P. Houdy, and M. Lehmani, *Nanomaterials and Nanochemistry* (Berlin: Springer: 2007).
 28. M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, and B. D. Stojanovic, *Science of Sintering*, **40**: 155 (2008).
 29. S. Pradhan and G. S. Roy, *Researcher*, **5**, No. 3: 63 (2013).
 30. F. Jona and G. Shirane, *Segnetoelektricheskie Kristally* [Ferroelectric Crystals] (Moscow: Mir: 1965) (Russian translation).
 31. B. Wodecka-Dus and D. Czekaj, *Arch. Met. Mat.*, **54**, No. 4: 923 (2009).
 32. P. Kuruva, U. M. S. Rajaputra, S. Sanyadanam, and R. M. Sarabu, *Turk. J. Phys.*, **37**: 312 (2013).
 33. A. Rother, M. Reibold, H. Lichte, T. Leisegang, A. A. Levin, P. Paufler, D. C. Meyer, S. Gemming, I. Chaplygin, G. Seifert, A. Ormeci, and H. Rosner, *Phys. Rev. B*, **74**: 134116 (2006).
 34. P. Ghosez, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, *Ferroelectrics*, **220**: 1 (1999).
 35. G. H. Kwel, A. C. Lawson, and S. J. L. Billinge, *J. Phys. Chem.*, **97**: 2368 (1993).
 36. M. Uludogan and T. Cagin, *Turk. J. Phys.*, **30**: 277 (2006).
 37. By. M. Malinowski, K. Lukaszewicz, and S. Asbrink, *J. Appl. Cryst.*, **19**: 7 (1986).
 38. F. J. Birch, *J. Geophys. Res.*, **91**: 4949 (1986).
 39. S. A. Hayward and E. K. H. Salje, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**: L599 (2002).
 40. G. A. Samara, *Phys. Rev.*, **151**: 378 (1966).
 41. G. A. Samara, *Ferroelectrics*, **2**: 277 (1971).
 42. D. L. Decker, *Phys. Rev. B*, **39**: 2432 (1989).
 43. T. Ishidate, S. Abe, H. Takahashi, and N. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 2397 (1997).

^{*}G. Abdullayev Institute of Physics, N.A.S. of Azerbaijan,
33, G. Javid Avenue,
AZ-1143, Baku, Azerbaijan

¹ Fig. 1. The ideal ABO₃ perovskite structure.

² TABLE 1. Structural parameters of BaTiO₃ synthesized at various temperatures.

³ Fig. 2. The unit cell of barium titanate. The arrows indicate the directions of the polar axes in the spontaneously polarized modifications.

⁴ Fig. 3. Temperature dependence of the lattice unit-cell parameters of the rhombohedral, orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of barium titanate at normal pressure.

⁵ TABLE 2. Information on the calculated x-ray diffraction pattern of BaTiO₃ in the tetragonal *P4mm* phase at room temperature (*h*, *k*, *l* are the Miller indices, 2θ —diffraction angle, d_{hkl} —interplanar spacing, $|F(hkl)|$ —structural factor, FWHM—full width at half amplitude).

⁶ TABLE 3. Structural parameters of the tetragonal *P4mm* phase of the BaTiO₃ compound.

⁷ TABLE 4. Structural parameters of the orthorhombic *Amm2* phase of the BaTiO₃ compound.

⁸ TABLE 5. Structural parameters of the rhombohedral *R3m* phase of the BaTiO₃ compound.

⁹ Fig. 4. Dependence of the unit-cell volume of the tetragonal and cubic phases of BaTiO₃ on the pressure. Data are presented for each phase at room temperature.

¹⁰ Fig. 5. Pressure dependences of the lattice unit-cell parameters of the tetragonal (a_T , c_T) and cubic (a_C) phases of BaTiO₃. Data are presented for each phase at room temperature.

¹¹ TABLE 6. The crystallographic parameters of BaTiO₃ at different pressures.

¹² TABLE 7. Empirical parameters meaning the bulk modulus (B) in an equilibrium state and its first derivative on pressure (B') for different phases.

¹³ Fig. 6. Pressure–temperature (P – T) phase diagram of barium titanate for the pressure and temperature ranges of 0–10 GPa and 0–400 K, respectively.

¹⁴ Fig. 7. P – T phase diagram of barium titanate in the pressure–temperature ranges of 0–7 GPa and 0–400 K.