

РЕПОЗИТОРИЙ

**СОВРЕМЕННЫЕ НАУЧНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ И ВОПРОСЫ
ПРЕПОДАВАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ,
ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕД И АСТРОНОМИИ**

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

«Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина»

**СОВРЕМЕННЫЕ
НАУЧНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ВОПРОСЫ
ПРЕПОДАВАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ,
ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД
И АСТРОНОМИИ**

Сборник материалов

IV Республиканской научно-методической конференции

Брест, 20–21 сентября 2012 года

**Брест
БрГУ имени А.С. Пушкина
2012**

УДК 537.312: 538.245

**А.Ф. РЕВИНСКИЙ¹, И.И. МАКОЕД¹, К.И. ЯНУШКЕВИЧ²,
А.И. ГАЛЯС², О.Ф. ДЕМИДЕНКО², В.Р. СОБОЛЬ³, Т.В. ДУБИНА¹,
А.М. ПАНАСЕВИЧ¹**

Брест, ¹БрГУ; Минск, ²ОИФТТП НАНБ, ³БГПУ

СТРУКТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

Физико-химические свойства твердых тел определяются типом их кристаллической структуры. Феррит висмута, благодаря своей относительно простой химической и кристаллической структуре, интересен как модельный объект для исследования из первых принципов. Данное соединение представляет практический интерес как основа для создания магнитоэлектрических материалов, что в значительной мере связано с рекордно высокими температурами электрического ($T_C = 1083$ К) и магнитного ($T_N = 643$ К) упорядочения.

В силу особенностей синтеза феррит висмута BiFeO_3 может иметь различные кристаллические решетки: кубическую, ромбоэдрическую, орторомбическую, гексагональную, моноклинную. При получении тонкопленочных образцов обнаруживают структурное разнообразие, в зависимости от типа подложки, её ориентации, процесса осаждения пленки. Тонкие пленки часто кристаллизуются в структуре, которая не совпадает со структурой исходного объемного образца. При этом меняется не только элементный состав образцов, но и параметры и даже тип кристаллической решетки [1; 2].

Целью работы является теоретическое исследование структурной неустойчивости образцов мультиферроиков, синтезированных на основе феррита висмута.

Объектами исследования были выбраны перовскитоподобные висмут-содержащие соединения $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Прекурсоры для синтеза пленок получали из шихты, рассчитанной по реакции: $x\text{R}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{R}^{3+}\text{Bi}_{1-x}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ из оксидов Bi_2O_3 (о.с.ч.), Nd_2O_3 (о.с.ч.), La_2O_3 (о.с.ч.), Gd_2O_3 (о.с.ч.) и Fe_2O_3 (ч.д.а.). Исходные компоненты смешивали вручную. Перемешивание проводили в течение 0,5 ч. в сухой керамической ступке и 2 ч. в ступке со спиртом. Спекание проводили при температуре (1020 ± 50) К в керамическом сосуде на воздухе в течение 3 ч. Образцы загружали в холодную печь. Скорость нагрева составляла около 10 К/мин. Замещение ионов

висмута редкоземельными ионами в BiFeO_3 вызвало структурные изменения и способствовало получению однофазных мультиферроиков.

Идеальная структура феррита висмута описывается кубической кристаллической решеткой (точечная группа – $\text{R}\bar{3}\text{m}$). Реальные образцы феррита висмута кристаллизуются в ромбоэдрической кристаллической решетке, которая принадлежит к пространственной группе $\text{R}\bar{3}\text{c}$. Фрагмент элементарной ячейки показан на рисунке 1. Суть ромбоэдрических искажений можно свести к двум трансформациям: 1) вращение смежных относительно направления октаэдров, образованных ионами кислорода, в противоположные стороны относительно того же направления; 2) смещение ионов железа и висмута относительно указанных октаэдров. Анионы кислорода смещаются из своих идеальных позиций для обеспечения наиболее плотной упаковки вокруг катионов висмута.

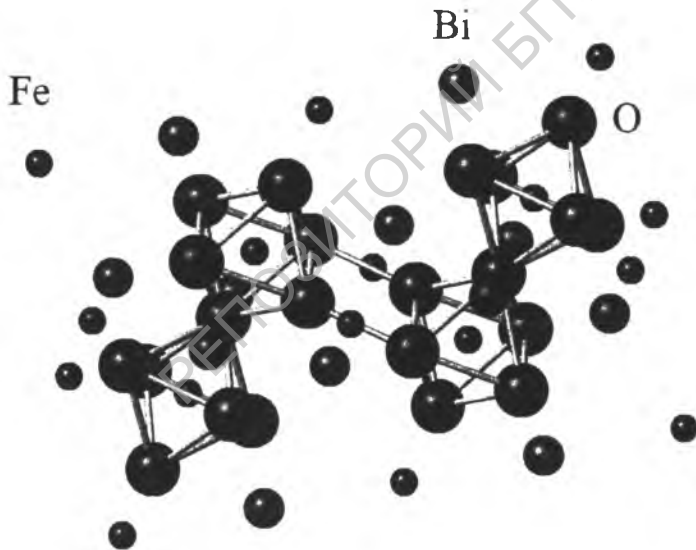


Рисунок 1 – Ромбоэдрическая ячейка феррита висмута

Наиболее устойчивой является структура, у которой разница между суммой валентных связей и формальной валентностью минимальна. Эта разница называется фактором несоответствия d_i и может быть найдена из формулы:

$$d_i = S_i - V_i, \quad (1)$$

где S_i – сумма валентных связей, а V_i – формальная валентность. Общая стабильность структуры определяется путем сравнения расчетных валентных связей с идеальной формальной валентностью. Эта величина называется глобальным индексом нестабильности (ГИ) и определяется выражением:

$$ГИ = \frac{\sqrt{\sum_i^N d_i^2}}{N}, \quad (2)$$

где d_i – фактор несоответствия, N – число атомов [3].

Значение ГИ, как правило, не превышает 0,1 единиц валентности (е.в.). Максимальное значение, которое может достигать $ГИ = 0,2$ е.в. Структуры с индексом нестабильности превышающим 0,2 е.в. являются нестабильными и не представляют практического интереса. Используя результаты расчетов глобального индекса нестабильности нельзя с уверенностью сказать, что структура является стабильной или нестабильной. В таких случаях, чтобы определить самую устойчивую структуру, необходимо принять во внимание дополнительные условия, например, t – фактор толерантности Гольдшмидта [4]. Чем более близко его значение к единице, тем более устойчивым является соединение. Отклонение значения t в ту или иную сторону (больше или меньше единицы), указывает на возможность реализации в соединении особых физических свойств, определяемых неустойчивостью структуры: сегнетоэлектричество, фазовые переходы.

Искажения кристаллической решетки в соединениях со структурой перовскита вызываются как поворотом кислородных октаэдров, так и возможным их наклоном по отношению к центральному А – катиону. В идеале кубический перовскит строится из твердых сфер, каждый катион которого имеет идеальный размер, для того чтобы находиться в связи с анионом кислорода. Радиусы ионов связаны следующим образом:

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

где R_A , R_B и R_O – относительные ионные радиусы катионов А и В и ионов кислорода соответственно [5].

С уменьшением размера катиона, может сложиться ситуация, когда радиусы катионов будут слишком малы, чтобы остаться в контакте с анионами в кубической структуре. Поэтому В–О–В связи немного изгибаются, наклоня октаэдр BO_6 , чтобы перенести некоторые анионы в связь с катионами. Учитывая это искажение, уравнение (3) перепишем в виде:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O), \quad (4)$$

На основании результатов теоретических расчетов фактора толерантности (Гольдшмидта) и индекса глобальной неустойчивости исследована структурная неустойчивость мультиферроиков на основе феррита висмута, допированного редкоземельными элементами – неодимом, лантаном и гадолинием. В диапазоне концентраций допирующих катионов (0–15)%, равновероятными являются ромбоэдрическая R3c и орторомбическая Pnma структуры. Наиболее устойчивой структурой согласно рассчитанным данным обладают образцы допированные гадолинием. Полученные результаты указывают на возможное наличие структурного перехода (R3c – Pnma) в системе $Gd_xBi_{1-x}FeO_3$ при концентрациях $0.15 \leq x \leq 0.2$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Оценены величины индексов глобальной неустойчивости и значения факторов толерантности гипотетических соединений, содержащих пары катионов висмута $Bi_{1-x}^{3+}Bi_x^{5+}Fe_{2x}^{2+}Fe_{1-2x}^{3+}O_3$ и железа $Bi^{3+}Fe_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}O_3$, переменной валентности. Согласно полученным данным возможно существование $Bi^{3+}Fe_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}O_3$ в диапазоне концентраций $x = 0.2-0.8$, и системы $Bi_{1-x}^{3+}Bi_x^{5+}Fe_{2x}^{2+}Fe_{1-2x}^{3+}O_3$ в диапазоне концентраций $x = 0.05, 0.1$. На основании полученных результатов рассчитаны рентгенограммы кристаллов с использованием программ GSAS, PowderCell, Endeavour, которые позволяют восстанавливать структуру вещества на основе порошковой дифрактограммы путем нахождения и машинной оптимизации разности между расчетной и эмпирической порошковыми дифрактограммами. Достигнуто хорошее совпадение расчетных и экспериментальных дифрактограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimakawa, Y. Multiferroic Compounds with Double-Perovskite Structures / Y. Shimakawa, M. Azuma, N. Ichikawa // Materials. – 2011. – Vol. 4. – P. 153–168.
2. Hu, J.M. Magnetoelectric responses in multiferroic composite thin films / J.M. Hu, J. Ma, J. Wang [et al.] // J. Advanced Dielectrics. – 2011. – Vol. 1, № 1. – P. 1–16.
3. The global instability index / A. Salinas-Sanchez [et al.] – J. Solid State Chem. – 1992. – № 100. – P. 201–211.
4. Урусов, В.С. Кристаллохимия. Краткий курс : в 2 ч. / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин – Ч. 2. – Изд-во Московского университета. 2005. – 125 с.
5. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon – J. Acta Cryst. – 1976. – № 32. – P. 751–767.