

УДК 537.312:538.245

И. И. Макоед, А. Ф. Ревинский

Учреждение образования «Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина», Брест

О ПОЛИМОРФИЗМЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Полиморфные превращения в BiFeO_3 были изучены с использованием метода Ритвельда. Метод валентных связей использовался для сравнения измеренных и расчётных параметров решётки образцов. На основании результатов вычислений толеранц-фактора и индексов глобальной неустойчивости определены возможные полиморфные структуры феррита висмута.

Введение. В последние годы интенсивно исследуют класс веществ — сегнетомагнетиков (мультиферроиков), сочетающих особые диэлектрические (сегнето-, сегнети- и антисегнетоэлектрические) свойства с особыми магнитными (ферро-, ферри- и антиферромагнитными). Мультиферроики — это кристаллические твёрдые тела, в которых сосуществуют хотя бы два из трёх типов упорядочений: магнитного, электрического и механического. Вследствие возможности намагничивания мультиферроика под действием электрического поля и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля, такие материалы имеют перспективы применения в микроэлектронике, различных сенсорных устройствах, в спинтронике.

Среди материалов семейства перовскитов, в которых наблюдается повышенное взаимодействие магнитной и электрической подсистем, одним из самых привлекательных, с точки зрения практического применения, является феррит висмута. Данное соединение, благодаря относительно простой химической и кристаллической структуре, интересно как модельный объект для исследования. Широкому практическому применению феррита висмута препятствует структурная неустойчивость, обусловленная пограничным положением в структурном типе перовскита. В силу особенностей синтеза BiFeO_3 может иметь различную пространственную структуру: кубическую, ромбоэдрическую, тетрагональную, орторомбическую,

гексагональную [1]. При получении тонкоплёночных образцов обнаруживают структурное разнообразие в зависимости от типа подложки, её ориентации, процесса осаждения плёнки. Тонкие плёнки часто кристаллизуются в структуре, которая не совпадает со структурой исходного объёмного образца [2]. Целью работы является изучение полиморфных превращений в феррите висмута.

Методика проведения исследований. Явление кристаллизации одного и того же соединения в нескольких структурных формах, в зависимости от условий синтеза, носит название полиморфизма. Полиморфизм — одно из основных свойств кристаллического вещества, выражающееся в приспособлении его структуры к изменяющимся условиям окружающей среды. Различные полиморфные модификации одного и того же соединения имеют одинаковый химический состав, а следовательно, и сходные химические свойства. В то же время физические свойства, зависящие от расположения атомов в структуре, могут сильно различаться.

Исследование структурной неустойчивости относится к числу важных методов изучения структурных свойств кристаллов. В рамках кристаллохимического подхода наиболее устойчивой является та структура, у которой разница между суммой валентных связей и формальной валентностью минимальна. Эта разница называется фактором несоответствия d_i и определяется по

формуле $d_i = S_i - V_i$, где S_i — сумма валентных связей; V_i — формальная валентность.

Общая стабильность структуры определяется путём сравнения расчётных валентных связей с идеальной формальной валентностью. Эта величина называется глобальным индексом нестабильности ГИ (global instability index) [3] и вычисляется по формуле

$$\text{ГИ} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N d_i^2}}{N},$$

где N — число атомов.

Значение индекса ГИ устойчивых структур, как правило, не превышает 0,1 единиц валентности (е. в.). Максимальное значение ГИ, при котором возможно существование кристаллической решётки, может достигать 0,2 е. в. В большинстве случаев, используя только результаты расчётов величин ГИ, нельзя с уверенностью сделать вывод о возможности существования той или иной структуры. Для того чтобы определить самую устойчивую структуру, необходимо принять во внимание дополнительные факторы, одним из которых является фактор Гольдшмидта [4].

Стабильность кристаллической структуры относительно изменения внешних условий определяет степень соответствия кристаллохимических параметров компонентов вещества. Для структурной устойчивости ионных кристаллов определяющими факторами являются размеры и степень окисления ионов. Различные искажения кристаллической решётки в соединениях со структурой перовскита могут быть вызваны как поворотом кислородных октаэдров, так и возможным их наклоном по отношению к центральному катиону. В идеале кубический перовскит может быть представлен в виде структуры, состоящей из твёрдых сфер, каждый катион которой имеет идеальный размер для того, чтобы была обеспечена

химическая связь с анионом кислорода. Тогда радиусы ионов связаны следующим образом:

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

где R_A , R_B и R_O — величины относительных радиусов ионов, занимающих соответствующие положения в структуре перовскита ABO_3 [5].

С уменьшением размера катиона может сложиться ситуация, когда радиусы катионов окажутся меньшими, чем размеры пор в анионной подрешётке. Это приводит к изменению длин связей и В—О—В-ионов и наклону октаэдров BO_6 по отношению к центральному А-катиону. Учитывая это искажение, уравнение (1) представим следующим образом:

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

Постоянная t и есть фактор Гольдшмидта (фактор толерантности):

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Данную характеристику можно использовать как меру степени искажения перовскита от идеальной кубической структуры. Чем более близко её 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. Теоретические исследования структурной устойчивости возможных типов кристаллических решёток проведены с помощью программы SPuDS [6].

Результаты исследования и их обсуждение. Величина толеранц-фактора для стехиометрического состава $BiFeO_3$, содержащего ионы в валентностях Bi^{3+} , Fe^{3+} и O^{2-} , составила 0,9146. Данные расчётов величин

индексов нестабильности для различных возможных типов решёток представлены в таблице 1. На основании параметров кристаллической решётки и координат атомов, полученных с помощью программы SPUDS, с использованием программы Powder Cell [7] рассчитаны рентгенограммы кристаллов. Результаты сопоставления расчётной и экспериментальной дифрактограмм для ромбоэдрического феррита висмута представлены на рисунке 1. Достаточно хорошее соответствие расчётных и экспериментальных данных подтверждает адекватность используемого подхода и программного обеспечения решаемой задаче.

Одним из возможных объяснений противоречивости данных о структуре и физических свойствах феррита висмута является наличие в реальных образцах пар ионов, как $(\text{Fe}^{2+}—\text{Fe}^{3+})$, так и $(\text{Bi}^{3+}—\text{Bi}^{5+})$. Наличие в феррите висмута электронного обмена между разновалентными катионами железа является экспериментально установленным фактом [8], [9]. Как показывают результаты расчётов, возможным является также существование соединений с формулами $\text{Bi}^{3+}_{1-x}\text{Bi}^{5+}_x\text{Fe}^{2+}_{2x}\text{Fe}^{3+}_{1-2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$). При реализации разновалентных состояний висмута в реальном кристалле возможны структурные искажения Яна—Теллера [10],

Т а б л и ц а 1 — Результаты расчётов величин индексов нестабильности для возможных полиморфных модификаций BiFeO_3

В единицах валентности

Тип решётки	ГИ	Тип решётки	ГИ
R-3c	0,00047	Cmcm	0,17060
Pnma	0,01123	C2/c	0,19983
Imma	0,01592	Im-3	0,24293
I4/mcm	0,09595	I4/mmm	0,27773
P42/nmc	0,09783	Pm-3m	0,74669

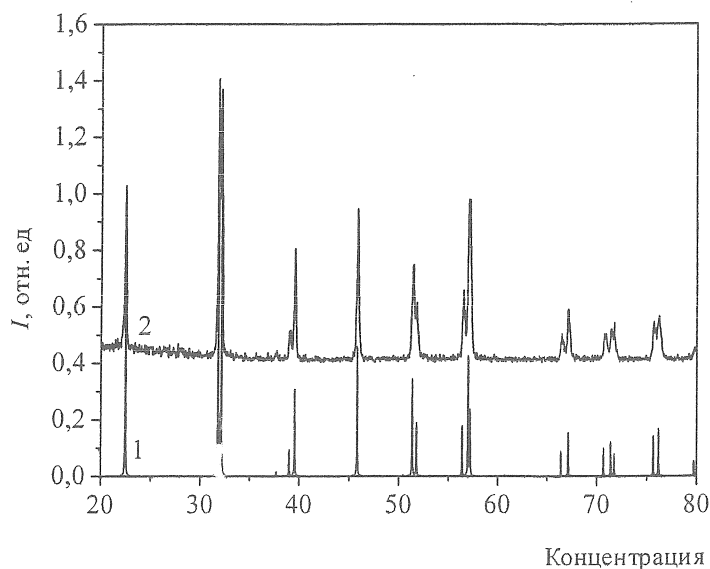


Рисунок 1 — Расчётная (1) и экспериментальная (2) дифрактограммы ромбоэдрического BiFeO_3

что приводит к разнообразию структурно зависимых физических свойств.

В таблицах 2 и 3 представлены результаты вычислений величин индексов неустойчивости и факторов толерантности для систем $\text{Bi}_{1-x}^{3+}\text{Bi}_x^{5+}\text{Fe}_{2x}^{2+}\text{Fe}_{1-2x}^{3+}\text{O}_3$ и $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{O}_3$, приведены данные, полученные для двух наиболее вероятных типов кристаллических решёток, — R-3c и Pnma.

Наличие в феррите висмута неэквивалентных катионов висмута пока экспериментально не доказано, однако данный тип зарядового упорядочения наблюдали в изоструктурных соединениях BaBiO_3 [11], BiNiO_3 [12]. Полученные результаты подтверждают возможность существования подобного рода соединений лишь при небольшом содержании катионов Bi^{5+} и Fe^{2+} .

Т а б л и ц а 2 — Результаты расчётов индексов неустойчивости и факторов толерантности для системы $\text{Bi}_{1-x}^{3+}\text{Bi}_x^{5+}\text{Fe}_{2x}^{2+}\text{Fe}_{1-2x}^{3+}\text{O}_3$

Состав	GII		Фактор толерантности
	решётка R-3c	решётка Pnma	
$\text{Bi}_{0,95}^{3+}\text{Bi}_{0,05}^{5+}\text{Fe}_{0,1}^{2+}\text{Fe}_{0,9}^{3+}\text{O}_3$	0,2511	0,2471	0,9062
$\text{Bi}_{0,9}^{3+}\text{Bi}_{0,1}^{5+}\text{Fe}_{0,2}^{2+}\text{Fe}_{0,8}^{3+}\text{O}_3$	0,3417	0,3396	0,8977
$\text{Bi}_{0,85}^{3+}\text{Bi}_{0,15}^{5+}\text{Fe}_{0,3}^{2+}\text{Fe}_{0,7}^{3+}\text{O}_3$	0,4044	0,4034	0,8890
$\text{Bi}_{0,8}^{3+}\text{Bi}_{0,2}^{5+}\text{Fe}_{0,4}^{2+}\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{O}_3$	0,4509	0,4507	0,8802
$\text{Bi}_{0,75}^{3+}\text{Bi}_{0,25}^{5+}\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{O}_3$	0,4855	0,4859	0,8713
$\text{Bi}_{0,7}^{3+}\text{Bi}_{0,3}^{5+}\text{Fe}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_{0,4}^{3+}\text{O}_3$	0,5104	0,5114	0,8622
$\text{Bi}_{0,65}^{3+}\text{Bi}_{0,35}^{5+}\text{Fe}_{0,7}^{2+}\text{Fe}_{0,3}^{3+}\text{O}_3$	0,5269	0,5286	0,8530
$\text{Bi}_{0,6}^{3+}\text{Bi}_{0,4}^{5+}\text{Fe}_{0,8}^{2+}\text{Fe}_{0,2}^{3+}\text{O}_3$	0,5354	0,5375	0,8437
$\text{Bi}_{0,55}^{3+}\text{Bi}_{0,45}^{5+}\text{Fe}_{0,9}^{2+}\text{Fe}_{0,1}^{3+}\text{O}_3$	0,5361	0,5391	0,8341
$\text{Bi}_{0,5}^{3+}\text{Bi}_{0,5}^{5+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_3$	0,5288	0,5325	0,8244

Т а б л и ц а 3 — Результаты расчётов индексов неустойчивости и факторов толерантности для системы $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{O}_3$

Состав	GII		Фактор толерантности
	решётка R-3c	решётка Pnma	
$\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_{0,2}^{2+}\text{Fe}_{0,8}^{3+}\text{O}_3$	0,2163	0,1532	0,9054
$\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_{0,3}^{2+}\text{Fe}_{0,7}^{3+}\text{O}_3$	0,2450	0,1819	0,9005
$\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_{0,4}^{2+}\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{O}_3$	0,2676	0,2029	0,8955
$\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{O}_3$	0,2852	0,2182	0,8903
$\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_{0,4}^{3+}\text{O}_3$	0,2986	0,2287	0,8850
$\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_{0,7}^{2+}\text{Fe}_{0,3}^{3+}\text{O}_3$	0,3083	0,2351	0,8794
$\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_{0,8}^{2+}\text{Fe}_{0,2}^{3+}\text{O}_3$	0,3144	0,2371	0,8735

Заключение. В рамках кристаллохимического подхода теоретически исследована структурная неустойчивость полиморфных модификаций феррита висмута. Согласно полученным данным, наиболее вероятными являются структуры R-3c и Pnma. Результаты расчётов допускают возможность существования в диапазоне концентраций $x = 0,20 \dots 0,80$ соединений $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{O}_3$ и в диапазоне концентраций $x = 0,05 \dots 0,10$ соединений $\text{Bi}_{1-x}^{3+}\text{Bi}_x^{5+}\text{Fe}_{2x}^{2+}\text{Fe}_{1-2x}^{3+}\text{O}_3$.

Список цитируемых источников

1. Volkova, L. M. Magnetoelectric ordering of BiFeO_3 from the perspective of crystal chemistry / L. M. Volkova, D. V. Marinin // J. Supercond Nov Magn. — 2011. — № 24. — P. 2161 — 2177.
2. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructure / J. Wang [et al.] // Science. — 2003. — V. 299. — P. 1719.
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. — Изд-во МГУ, 2005. — Ч. 2. — 125 с.
5. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica. — 1976. — A. 32. — P. 751—767.
6. Lufaso, M. W. The prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPUDS / M. W. Lufaso, P. M. Woodward // Acta Crystallographica. — 2001. — Vol. B. 57. — P. 725—738.
7. Kraus, W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting x-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. — 1996. — № 29. — P. 301—303.
8. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков : моногр. / И. И. Макоед ; Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина. — Брест : БрГУ, 2009. — 181 с.
9. Moskvina, A. S. Optical spectroscopy of charge transfer transitions in multiferroic manganites, ferrites, and related insulators (Review article) / A. S. Moskvina, R. V. Pisarev // Fizika Nizkikh Temperatur. — 2010. — V. 36, № 6. — P. 613 — 639.
10. Lufaso, M. W. Jahn — Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites / M. W. Lufaso, P. M. Woodward // J. Acta Crystallographica. — 2004. — № 1. — P. 10 — 20.
11. Meregalli, V. Electron-phonon coupling and properties of doped BaBiO_3 / V. Meregalli // Phys. Rev. — 1998. — B. 57. — P. 14 453—14 469.
12. Rodgers, J. A. High-pressure/high-temperature synthesis of transition metal oxide perovskites / J. A. Rodgers, A. J. Williams, J. P. Attfield // Z. Naturforsch. — 2006. — B. 61. — P. 1515—1526.

Материал поступил в редакцию 15.02.2013 г.

The polymorphic transformations in BiFeO_3 were studied by means of using the Rietveld refinement method. The bond valence method was used to compare the measured and calculated lattice parameters for samples. On the basis possible polymorphic structure of bismuth ferrite is defined of the calculations of the tolerants-factor and global instability index .