СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.226.4543.442.3

ВЛИЯНИЕ **у-ОБЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ** BiFeO₃

© 2022 г. С. А. Иванов^{*a*}, А. И. Сташ^{*b*}, *, А. А. Буш^{*c*}, А. А. Корлюков^{*b*}, В. М. Бойко^{*d*}, В. С. Ермаков^{*d*}

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^сМИРЭА — Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

^dНаучно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,

Киевское ш., 9, Обнинск, 249037 Россия

*e-mail: astas@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г. Принята к публикации 06.12.2021 г.

Методом раствор-расплавной кристаллизации получены совершенные монокристаллы BiFeO₃. Проведенный химический анализ подтвердил их катионную и анионную стехиометрию. С помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа получены более точные структурные данные для BiFeO₃ до и после γ -облучения дозой 1.0×10^6 рад. Установлено, что указанные структурные характеристики кристалла BiFeO₃ находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися литературными данными, хотя в нашем случае наблюдается существенное повышение их точности (величины $R[F > 2\sigma(F)]$ лежат в пределах от 0.017 до 0.023). Впервые построены разностные карты остаточной электронной плотности и указаны возможные положения неподеленных пар электронов для катионов Bi³⁺, что имеет важное значение для установления структурной обусловленности сегнетоэлектрических свойств в BiFeO₃. Изучено влияние неподеленных электронных пар на специфические особенности структурного каркаса. Проанализированы характерные особенности катионных полиэдров в структуре, включая расчет их искажений и валентного состояния катионов. По-казано, что структура BiFeO₃ устойчива к облучению данной дозой.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, кристаллическая структура, фазовые переходы, диэлектрические и нелинейные оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22050099

введение

Сегнетомагнетики (мультиферроики), которые одновременно проявляют сегнетоэлектричество и находятся в магнитно-упорядоченном состоянии, в последнее время вызывают большой интерес [1–9]. Помимо заманчивых технических приложений [10–12], основанных на взаимном управлении поляризацией и намагничиванием за счет магнитоэлектрического эффекта, фундаментальная физика, стоящая за этим явлением, привлекает особое внимание [13, 14]. Следует отметить, что количество сегнетомагнитных соединений крайне мало из-за принципиальной несовместимости между магнетизмом и сегнетоэлектричеством [15, 16]. В последнее время наблюдается повышенный интерес к сегнетомагнетику ферриту висмута BiFeO₃ (BFO), который находит применение в качестве основы для создания магнитоэлектрических материалов. BFO является редким примером однофазного сегнетомагнетика (сегнетоэлектрикантиферромагнетик) при комнатной температуре, показывающего сравнительно большой магнитоэлектрический эффект [17, 18]. ВFO является наиболее часто изучаемым мультиферроиком изза его высоких температур Кюри ($T_{\rm C}$ = 810–830 K) и Нееля ($T_{\rm N}$ = 370–380 K) [19–21]. Проблема в изучении BFO состоит в том, чтобы досконально понять причину возникновения в нем дипольного и спинового порядка. Кроме того, фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик в BFO, происходящий при очень высоких температурах, и предполагаемое изменение симметрии кристалла до сих пор находятся в стадии обсуждения [22–28].

В литературе идентифицировано несколько фазовых переходов в ВFO. Во-первых, это переход сегнетоэлектрической α -фазы (пр. гр. *R3c*) в β -фазу (пр. гр. *Pbnm*) между 820 и 830°C [23, 24]. Кроме того, для второго фазового перехода в диапазоне температур 925–933°С предложено несколько вариантов описания симметрии высокотемпературной γ -фазы, которая разлагается выше 960°С (кубическая *Pm3m* [23, 25], ромбоэдрическая *R*3*c* [26], тетрагональная *I4/mcm* [27], моноклинная *P*2₁/*m* или *C*2/*m* [28] и ромбическая *Pbnm* [24]).

В случае указанного перовскита реализуется один из возможных путей преодоления принципиальной несовместимости межлу магнетизмом и сегнетоэлектричеством путем создания дипольного и спинового порядка в двух разных кристаллографических позициях структуры перовскита BFO (ABO₃), а именно: сегнетоактивных катионов Ві в позиции А и магнитных катионов Fe в позиции В. Неподеленная пара электронов Bi $6s^2$, по-видимому, является ключевым фактором, способствующим появлению сегнетоэлектричества в перовскитном мультиферроике BFO [29]. Помимо активной неподеленной пары предполагается также влияние сильной гибридизации связей Ві-О и Fe-O, обеспечивающей заметное смещение катионов из их высокосимметричных позиций [15, 16, 18]. Однако роль неподеленной пары электронов и химическая связь, способствующая спонтанной поляризации в BFO, еще до конца не поняты [30].

Для понимания совокупности необычных физико-химических свойств этого соединения необходимо наличие прецизионных рентгенодифракционных данных об особенностях кристаллической структуры. Несмотря на то, что стехиометрический феррит висмута впервые удалось синтезировать в 1957 г. [31] и проведено достаточно много исследований этого соединения [8, 19, 20], посвященных поиску оптимальных условий для получения монокристаллов BFO, до сих пор большинство исследований физико-химических свойств BFO выполнено на керамических образцах. В то же время существует общепринятое мнение о значительных технологических трудностях при приготовлении однофазного стехиометрического BFO общепризнанными методами твердофазного синтеза в системе Bi₂O₃-Fe₂O₃ [32–36].

Синтез стехиометрического BFO сопряжен с принципиальными трудностями из-за особенностей фазовой диаграммы системы Bi_2O_3 — Fe_2O_3 , допускающей образование дополнительных сложных оксидов $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$ [23, 35], летучести Bi_2O_3 при высоких температурах [37] и пониженной термодинамической стабильности BFO на воздухе в условиях неравновесного раствора-расплава Bi_2O_3/Fe_2O_3 [23]. По данным [32, 33, 38], частичное разложение BFO начинается уже с 700°С. По этим причинам для исследования BFO желательно использовать стехиометрические монокристаллы. При комнатной температуре кристаллическую структуру BFO (симметрия R3c) можно описать с помощью двух катионных подрешеток из Bi³⁺, занимающих искаженные кубооктаэдрические позиции, и Fe³⁺ в октаэдрической координации. Помимо смещения катионов из центра симметрии вдоль направления [111]р (направление [001]h) установлен противофазный поворот октаэдров FeO₆ вокруг ромбоэдрической оси (обозначение Глейзера $\bar{a} \bar{a} \bar{a}$) [39].

Рентгенодифракционные исследования кристаллической структуры BFO в большинстве своем проводили на поликристаллических образцах методом Ритвельда. Вместе с тем немногочисленные исследования по определению структуры на монокристаллических образцах не характеризуются высокой точностью. При этом важно отметить, что прецизионный структурный анализ не дает реальных направлений поиска новых сегнетомагнетиков, однако способен определить, при каких кристаллохимических условиях это может произойти, и найти соединения, удовлетворяющие этим условиям.

Цель данной работы — получение новых прецизионных знаний о кристаллохимических особенностях монокристаллов феррита висмута до и после γ -облучения. Это предполагает изучение эволюции кристаллической структуры и проведение ее сравнительного кристаллохимического анализа до и после облучения. В планах настоящего исследования было дополнительное рассмотрение факторов, благоприятствующих наличию стереохимически активной неподеленной пары электронов катионов Bi^{3+} , и изучение ее влияния на структурные особенности BFO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как отмечалось выше, синтез однофазного BFO, как правило, сопряжен со значительными сложностями из-за образования сопутствующих примесных фаз Bi₂Fe₄O₉ и Bi₂₅FeO₃₉. По этим причинам для исследования BFO нами были исмонокристаллические пользованы образцы. Опыты по кристаллизации BFO из собственного расплава сопровождались образованием только дендритных кристаллов. Дополнительное введение Bi₂O₃ приводило к снижению температуры выращивания монокристаллов, однако не влияло на характерный габитус кристаллов, при этом с увеличением времени кристаллизации наблюдалось образование примесной фазы Bi₂Fe₄O₉. Черные монокристаллы BFO псевдокубического габитуса были получены из раствора-расплава 0.756 мас. % Ві₂О₃-0.179 мас. % Fe₂O₃-0.065 мас. % NaCl на воздухе по методике, подробно описанной в [40, 41]. Ориентация кристаллов была проверена с помошью стандартного рентгеновского метода Лауэ. Аттестация катионного и анионного состава полученных образцов методом электроннозондового микроанализа (JEOL-7500F) с использованием рентгеновского микроанализатора INCA и иодометрического титрования подтвердила близость элементного состава номинальной формуле. Микрозондовый анализ подтвердил вхождение в структуру всех катионов в соответствующих соотношениях. Катионный состав (ат. %) исследуемых кристаллов определен для Bi (49.74) и Fe (50.26). Дополнительных примесных атомов не зарегистрировано. Кислородный индекс δ для исследованных образцов оценен как BiFeO₃- δ (δ = = 0.012(2)).

Предварительная характеризация образцов проведена с помощью рентгенодифракционного метода (дифрактометр Bruker D8 Advance, Cu K_{α} -излучение) и оптической микроскопии (микроскоп Olimpus BX61). Проведенный рентгенофазовый анализ растертых монокристаллов подтвердил их однофазность. Присутствие примесных фаз на рентгенограмме не обнаружено в пределах точности рентгенодифракционных экспериментов.

В качестве источников ионизирующего излучения использовали закрытый гамма-источник КСВ-500 с радионуклидом ⁶⁰Со, расположенный в НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Обнинск, Калужская область). Кристаллы ВFO были облучены дозой 1.0×10^6 рад.

Наборы экспериментальных рентгеноструктурных данных для исследуемых соединений были получены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором Photon III (графитовое монохроматическое Мо K_{α} -излучение, $\lambda =$ = 0.71073 Å, ω-сканирование) при комнатной температуре (296 К). Измерения проводили с шагом сканирования 0.2° при углах установки детектора $2\theta_{\rm D} = 0^{\circ}, 40^{\circ}$ и 70°. Для необлученного кристалла BFO размером 0.89 × 0.89 × 0.51 мм было собрано 5200 дифракционных кадров, для у-обученного кристалла (0.156 × 0.087 × 0.075 мм) -4400 кадров. Процесс интегрирования интенсивностей рентгеновских рефлексов осуществляли с применением программы SAINT v.8.32B. Для вычисления поправок на поглощение по габитусу исследуемого монокристалла, приведения к единой шкале и дальнейшего усреднения интегральных интенсивностей наборов экспериментальных данных использовали программу SADABS v.2013 из пакета АРЕХЗ [42]. Структурные исследования выполнены с помощью программного обеспечения SHELX-2018 [43, 44] с использованием утилиты XPREP для определения пространственной группы, а также программ XT и XL для решения и уточнения структуры соответственно. Структуры кристаллов уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (**MHK**) по $F^{2}(hkl)$ с анизотропными тепловыми параметрами для всех атомов.

На начальном этапе структуры BFO уточняли в предположении, что кристаллы являются однодоменными. Во всех случаях было установлено, что для предварительно неполяризованных кристаллов уточняемый параметр абсолютной конфигурации (*x_{Flack}*) был близок к 0.5, что указывает на присутствие в кристалле дополнительно и второго типа доменов с инвертированной структурой. Нами была предпринята попытка поляризовать кристалл в электрическом поле для получения однодоменной структуры. Из-за высокого тока утечки (~10⁻⁷ А) и низкого значения пробойного напряжения (~1 кВ/см) в настоящей работе не удалось осуществить процесс поляризации монокристаллов BFO. Поэтому окончательные структурные модели были уточнены как двухкомпонентные инверсионные двойники с матрицей инверсии [-100, 0-10, 00-1].

Проведение рентгеноструктурного исследования BFO представляется довольно трудоемкой задачей вследствие набора таких факторов, как сильное поглошение тяжелыми катионами Bi³⁺ и трудности его правильного учета, сильная псевдосимметрия перовскитных соединений, наличие сверхструктурных рефлексов слабой интенсивности и проблемы с образованием доменной структуры. Поэтому выбор монокристалла для прецизионного рентгеноструктурного исследования являлся весьма важным и ответственным этапом исследований для соединений этого перовскитного класса. В процессе данного исследования было выбрано и изучено несколько типов кристаллов разного размера. Результаты, представленные ниже, относятся к самому лучшему из полученных кристаллов. Образцы выбирали с минимально допустимыми линейными размерами и с возможностью правильно описать грани кристаллов кристаллографическими индексами. Впоследствии поправку на поглощение вводили по габитусу кристалла, что является наиболее точным методом подобной коррекции интегральных интенсивностей. Это позволило на заключительных этапах структурного анализа минимизировать появление дополнительных пиков, связанных с обрывом ряда Фурье и с ошибками в поправках на поглощение. Кроме того, после проведения рентгенодифракционного эксперимента качество кристаллов контролировали на предмет двойникования путем анализа расположения дифракционных пиков в обратном пространстве. Для этого кадры экспериментальных интенсивностей преобразовывали в пики в обратном 3D-пространстве попиксельно, используя собственное программное обеспечение.

Анализ координационных полиэдров катионов в структуре BFO проводили с помощью программы IVTON [45]. Визуализацию структуры, ее наглядное представление в виде полиэдров и карт электронной плотности осуществляли с использованием программы VESTA [46].



Рис. 1. Полиэдры висмута и железа в структуре BiFeO₃.

Квантово-химические расчеты структуры ВFO были выполнены с помощью вычислительной программы VASP, версия 5.4.1 [47-50], с использованием обменно-корреляционного функционала РВЕ и базисного набора плоских волн (максимальная кинетическая энергия 545 эВ). Для описания остовных электронов использовали "жесткие" потенциалы PAW [51, 52]. Валентная часть волновой функции включала в себя электроны следующих оболочек: $5d^{10}6s^26p^3$ для висмута, $3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ для железа и $2s^2 2p^4$ для кислорода. Для расчета использовали ромбоэдрическую ячейку в примитивной триклинной установке с параметрами a = b = c = 5.6291 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 59.4^{\circ}$. Расчетные функции электронной плотности и локализации электронов были получены с использованием максимальной кинетической энергии 545 эВ и сеток 384 × 384 × 384 и 192 × 192 × 192. Топологический анализ выполнен с помощью программы BADER [53].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные структурные параметры, полученные для монокристаллов ВFO при 296 К до и после облучения, собраны в табл. 1. Данные о длинах связей приведены в табл. 2. Несмотря на однозначный выбор пр. гр. *R3c* во всех проведенных ранее структурных исследованиях, параметры решетки варьируются в заметных пределах, свидетельствуя о различном катионном и анионном



Рис. 2. Повороты кислородных октаэдров железа в структуре BiFeO₃.

составе исследованных образцов. Точность определения параметров решетки и величины погрешностей настоящего исследования заметно лучше значений, опубликованных ранее [21, 54— 59]. Возможной причиной подобных расхождений может быть разная методика получения монокристаллов, приводящая к составам, отличающимся друг от друга по катионной и анионной стехиометрии.

Все катионные и анионные позиции для исследованных нами кристаллов полностью заселены без заметного отклонения от стехиометрии. Кристаллическая структура ВFO может быть представлена в виде соединенных вершинами кислородных октаэдров FeO₆ и расположенных в пустотах между ними катионов висмута (рис. 1). Октаэдры подвержены заметным искажениям, а у катионов Ві наблюдаются полярные смещения из высокосимметричного положения в сторону одного из ближайших катионов железа (рис. 2). Кислородный полиэдр катиона Ві значительно искажен (длины связей Ві-О расположены в интервале 2.280(5)-3.429(6) Å), так что только шесть из имеющихся 12 анионов кислорода, окружающих этот катион, можно считать ближайшими соседями; три атома кислорода лежат выше Ві вдоль направления [111] на расстоянии 2.280(5) Å, а три других расположены ниже на расстоянии 2.518(3) Å. Аналогичным образом смещен и катион Fe относительно центра окружающего его октаэдра (три соседних атома кислорода располо-

KOB										
	Данныс і исслед	астоящего (ования*	[47]	[48]	[21]	[49]	[50]	[50]	[51]	[52]
шарамет	кристалл необлученный	кристалл ү= 1.0 × 10 ⁶ рад	кристалл	кристалл	кристалл	кристалл	порошок	нейтроны	синхротрон	синхротрон
T, K	296	296	296	296	294	296	296	296	298	300
$a, m \AA$	5.5777(1)	5.5755(1)	5.573(3)	5.5876(3)	5.5787(2)	5.5769(2)	5.5794(5)	5.5767(3)	5.57414(4)	5.57875(4)
$c, m \AA$	13.8509(4)	13.8492(3)	13.858(8)	13.776(1)	13.8688(3)	13.8531(2)	13.871(1)	13.8639(8)	13.8588(1)	13.86930(8)
λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178	1.470(1)	1.03265	0.39920
z(Fe)	0.2213(1)	0.2208(2)	0.2242(4)	0.2212(15)	0.22077(8)	0.2212(3)	0.2196(3)	0.2208(2)	0.7207(3)	0.22106(8)
x(O)	0.4452(5)	0.4461(6)	0.450(4)	0.443(2)	0.4428(11)	0.445(2)	0.4397(8)	0.4478(4)	0.895(1)	0.22106(8)
y(O)	0.0185(5)	0.0187(4)	0.023(4)	0.012(4)	0.0187(10)	0.018(2)	0.0029(9)	0.0196(5)	0.206(1)	0.0265(7)
2(O)	0.9532(5)	0.9530(7)	0.952(1)	0.954(2)	0.9520(4)	0.9503(9)	0.9532(7)	0.9522(2)	0.628(1)	0.9558(3)
R	0.0172	0.0252	0.025	0.098	0.024	0.036	0.0431	0.0212	0.095	0.013
^N uniq	625	699	I	78	433	243	I	I	I	I
* Структурі	ы уточнены как дн	вухдоменные инверс	ионные двойн	ики (twin –1 0	0, 0 - 1 0, 0 0 - 1). Соотношени	Iе доменов S ₁ : 5	5 ₂ в кристалла	к составляет 0.5	4:0.46.

ВЛИЯНИЕ ү-ОБЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ BiFeO₃

563

Таблица 1. Сравнение опубликованных структурных данных для BiFeO₃, полученных при дифракционных исследованиях монокристаллов и порош-

Катион М	Длины связей М–О, Å				
	необлученный	γ-облучение 1.0 × 10 ⁶ рад			
Bi	2.280(5) ×3	2.276(7) ×3			
	2.518(3) ×3	2.523(4) ×3			
	3.214(3) ×3	3.208(3) ×3			
	3.429(6) ×3	3.431(8) ×3			
Fe	1.958(4) ×3	1.959(5) ×3			
	2.101(5) ×3	2.096(7) ×3			

Таблица 2. Длины связей M-O в полиэдрах $BiFeO_3$. $\times n$ – количество связей одинаковой длины

жены на расстоянии 1.958(4) Å, три других – на расстоянии 2.101(5) Å. Валентный угол OFeO, равный 180° в кубической структуре перовскита, искажается до 165.5°. Координация атомов Ві является асимметричной с расположением коротких и прочных связей Ві-О в олной коорлинационной полусфере и слабых связей Ві-О – в другой (рис. 1). Вид искажений координационных полиэдров Bi³⁺связан, по-видимому, с влиянием стереохимически активной неподеленной пары электронов этих катионов. Наблюдаемые низкие значения координационных чисел для катионов Ві непосредственно связаны с более высокой степенью проявления стереохимической активности неподеленной электронной пары, что, в свою очередь, приводит к заметному уменьшению объема координационных полиэдров BiO_n по сравнению с известными структурами с симметричной координацией катионов Bi^{3+} (КЧ = 12) (табл. 3).

В структуре BFO прослеживается тенденция по преимущественному расположению неподеленных электронных пар в отдельных участках структуры, представляющих полости каркаса. Следует отметить, что пространственный объем, занятый неподеленными парами. в ряде случаев эквивалентен объему, занимаемому анионами О²⁻. Односторонняя координация катионов Ві может быть истолкована как возможное присутствие стереоактивной неподеленной пары Bi³⁺ $(6s^2)$. Теоретическое рассмотрение данного вопроса приведено в работах [60-63]. Однако экспериментальное подтверждение данного предположения до сих пор отсутствует ввиду низкого каимеющихся рентгенодифракционных чества данных. После уточнения структуры необлученного кристалла BFO два остаточных пика с наибольшими интенсивностями располагаются симметрично около катиона висмута на расстоянии 0.6 Å с центром инверсии на данном катионе. Причем соотношение интенсивностей данных пиков (0.55 : 0.45) хорошо согласуется с соотношением основного и инверсионного доменов структуры (0.54 : 0.46, см. сноску к табл. 1). Было высказано предположение, что эти пики относятся к неподеленным парам двух типов доменов структуры. Для проверки данной гипотезы была построена трехмерная карта остаточной электронной плотности BFO (рис. 4а). При интерпретации карты не следует забывать, что наличие в структуре тяжелых атомов и высокий коэффициент поглощения рентгеновских лучей кристаллом накладывают существенные ограничения на точность экспериментальных структурных амплитуд, приводя к заметному влиянию обрыва ряда и, как следствие, появлению дополнительных ложных пиков на указанных картах. Тем не менее можно отметить, что диффузные пики остаточной электронной плотности с изоповерхностью 1.2 э/Å³ в основном концентрируются вокруг катиона Ві, причем пик, относящийся к основному домену и занимающий больший объем (ниже катиона Ві на рис. 4а), располагается со стороны

	- VII	2	۳ ۴	TZ 83		D		
Катион	КЧ	<i>x</i> , A	ς, Α	V, A^3	ω	валентность		
	Пр. гр. <i>R</i> 3 <i>c</i> , н	необлученный, а	a = 5.5777(1), c =	13.8509(4) Å, V	$= 373.18(2) \text{ Å}^3$			
Bi	6	0.758	2.403+/-0.128	15.5(1)	0.2241	2.74		
	9	0.799	2.671+/-0.415	24.9(1)	0.4430	2.85		
	12	0.061	2.859+/-0.490	51.6(1)	0.0888	2.93		
Fe	6	0.122	2.028+/-0.075	10.8(1)	0.0083	2.87		
Пр. гр. <i>R</i> 3 <i>c</i> , облученный, $a = 5.5755(1)$, $c = 13.8492(4)$ Å, $V = 372.84(2)$ Å ³								
Bi	6	0.759	2.399+/-0.135	15.6(1)	0.2249	2.75		
	9	0.801	2.669+/-0.419	24.9(1)	0.4445	2.89		
	12	0.063	2.859+/-0.496	51.5(1)	0.0886	2.97		
Fe	6	0.126	2.028+/-0.075	10.9(1)	0.0089	2.87		

Таблица 3. Полиэдрический анализ кристаллических структур BiFeO₃ при 296 К до и после γ -облучения (КЧ – координационное число, *x* – смещение из центра полиэдра, ξ – средняя длина связи и пределы ее изменения, V – объем полиэдра, ω – искажение полиэдра). Расчеты проведены для различных КЧ катиона висмута



Рис. 3. Влияние неподеленной электронной пары катионов висмута на форму их координационных полиэдров в структуре BiFeO₃.



Рис. 4. Карта остаточной электронной плотности в структуре необлученного (а) и облученного (б) кристаллов BiFeO₃, изоповерхности положительной плотности равны 1.2 э/Å³; в – функция локализации электронной пары (ELF), величина изоповерхности равна 0.6.

наиболее удаленных координационных атомов кислорода. Проведенный нами теоретический расчет электронной плотности для однодоменной структуры и вычисленная карта функции локализации электронных пар (ELF) [64] (рис. 4в) подтверждают наличие неподеленной пары в этой ранее найденной из эксперимента области. Положение максимума пика ELF на расстоянии 0.71 Å от катиона висмута хорошо согласуется с положением остаточных пиков в исследуемой структуре. Максимум пика неподеленной пары функции ELF не превышает 0.642 (0.5 соответствует гомогенному газу, 1.0 - полной локализации электронной пары), что указывает на диффузную природу пика. Дополнительно проведены расчеты поверхностей атомных бассейнов по Байдеру (QTAIM) [65]. Установлено, что количество граней на поверхности атомного бассейна висмута (рис. 5) соответствует КЧ = 12. Каждый из показанных атомов кислорода контактирует с определенной гранью поверхности бассейна.

Проинтегрировав электронную плотность по объемам атомных бассейнов, мы получили значения зарядов на атомах по Байдеру для Bi (+1.870 э),



Рис. 5. Поверхность атомного бассейна висмута по Байдеру [QTAIM] в структуре BiFeO₃. Катион висмута с KЧ = 12 представлен в окружении ионов кислорода.

Fe (+1.384 э) и O (-1.084 э). Эти заряды отличаются от целочисленных формальных зарядов, но дают нейтральную структурную единицу BiFeO₃ с точностью в 0.002 э. Такое различие формальных и интегральных зарядов, когда интегральные заряды меньше формальных, хорошо согласуется, в частности, с данными по перовскиту KNbO₃ [66].

Полученные результаты находятся в согласии с ранее проведенными теоретическими вычислениями положения и величины неподеленной пары электронов катиона Bi³⁺ [60–63]. Вследствие повышенных требований к пространству, занимаемому неподеленной парой, меньшие значения координационных чисел для катионов Bi³⁺ представляются более предпочтительными.

Следует также отметить, что величина и положение пиков неподеленной пары электронов катиона Bi³⁺ не подвергаются значительным изменениям после облучения данной дозой (рис. 46), сохраняя форму электронного облака и претерпевая лишь дополнительное смещение и размытие.

Влияние облучения на структурные параметры отражено в табл. 1. Можно заметить, что после γ -облучения кристалла дозой 1.0 × 10⁶ рад сохраняется тип структуры, относительные положения

атомов (табл. 1) и длины связей (табл. 2), происходит лишь небольшое сжатие гексагональной ячейки. Параметры решетки и ее объем уменьшаются после облучения (табл. 3). Расстояние Bi—Fe также уменьшается от 3.065(2) до 3.058(2) Å. Экспериментально установлено, что γ-облучение данной дозой не вносит заметных изменений в полярную структуру BFO и вызывает лишь незначительные изменения полярных атомных смещений.

Для проведения количественной оценки искажений координационных полиэдров катионов висмута и железа в структуре BFO при 296 К проведены вычисления с использованием программы IVTON [45]. Для всех катионов в структуре рассчитаны такие параметры, как значения координационных чисел, их смещения из центра полиэлра, средняя длина связи и пределы ее изменения, объем и искажение полиэлра, валентность (табл. 3). В рассмотрение были приняты как все сильные связи (Bi^{+3} —O < 3.0 Å), так и связи из второй координационной сферы (Bi⁺³–O < 3.5 Å). Наибольшее искажение и смещение из центра полиэдра установлено для катионов Bi³⁺, отличающихся заметно асимметричным кислородным окружением. Дополнительно проведен расчет сумм валентностей связей для всех катионов в структуре BFO при 296 К согласно [67, 68]. Проведенное вычисление валентностей показало, что при оценке валентного состояния катионов Bi³⁺ необходимо учитывать все длины связей Ві-О в пределах до 3.5 Å. Полученные в данном исследовании значения хорошо согласуются с ожидаемыми степенями окисления катионов Bi³⁺ и Fe³⁺ (табл. 3). Уточнение структуры до и после облучения показывает, что соотношение полиэдрических объемов А- и В-катионов (V_A/V_B) сегнетоэлектрической фазы при облучении уменьшается от 4.78 до 4.72 Å³, немного удаляясь от идеального значения (5) для кубической прототипной структуры [69, 70].

В табл. 4 представлены результаты сравнения кристаллических структур BFO до и после облучения, выполненные с использованием вычислительных возможностей [71, 72]. Установлены незначительные структурные смещения атомов в процессе облучения. Интересно, что данная доза вызывает разнонаправленные смещения катионов Bi³⁺ и Fe³⁺ вдоль полярной оси.

Позиция		Катион	Атомные смещения				
			<i>u_x</i>	<i>u_y</i>	u _z	u	
6 <i>a</i>	(0, 0, z)	Bi	0.0000	0.0000	0.0002	0.0031	
6 <i>a</i>	(0, 0, z)	Fe	0.0000	0.0000	-0.0003	0.0038	
18b	(x, y, z)	0	0.0009	0.0002	0.0000	0.0046	

Таблица 4. Сравнение структур BiFeO₃ до и после облучения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены прецизионные рентгенодифракционные исследования монокристалла BiFeO₃, подвергнутого γ-облучению дозой 1.0 × 10⁶ рад. Подтверждено, что исследованная структура представляет пример перовскита с комбинацией заметного поворота кислородных октаэдров и полярных катионных смещений.

Получены новые сведения о топологических характеристиках катионных и анионных подрешеток в структуре изученного модельного сегнетомагнетика, отличающиеся от предыдущих подобных исследований повышенной точностью.

Проведенный с высокой точностью рентгенодифракционный эксперимент позволил локализовать неподеленную пару электронов Bi³⁺ на картах остаточной электронной плотности. Неподеленная электронная пара хорошо локализована рядом с катионом висмута со стороны наиболее удаленных координационных атомов кислорода.

Прослежено влияние облучения на структурные параметры BiFeO₃. Отмечено, что после γ -облучения кристалла дозой 1.0×10^6 рад сохраняется полярная структура, относительные положения атомов и наблюдаются только незначительные изменения атомных смещений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования и теоретические расчеты были выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием оборудования ИНЭОС РАН. Выращивание монокристаллов проводилось на оборудовании ЦКП РТУ МИРЭА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00337).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu H., Yang X. // Ferroelectrics. 2017. V. 507. P. 69. https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1283171
- Ivanov S.A. // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 2. P. 163. https://doi.org/10.1016/B978-0-44-453681-5.00007-8
- Vopson M.M. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 223. https://doi.org/10.1080/10408436.2014.992584

- 4. *Wang B.* Multiferroic materials // Mechanics of Advanced Functional Materials. Advanced Topics in Science and Technology in China. Berlin: Springer, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-33596-9_8
- Wang K.F., Liu J.M., Ren Z.F. // Adv. Phys. 2009. V. 58. P. 321. https://doi.org/10.1080/00018730902920554
- Achary S.N., Jayakumar O.D., Tyagi A.K. Multiferroic materials // Functional Materials. Elsevier, 2012. P. 155–191. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00004-0
- 7. *Palstra T.M., Blake G.R.* Multiferroic materials: physics and properties // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier, 2006. P. 1. https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/02128-8
- Čebela M., Zagorac D., Batalović K. et al. // Ceramics Int. B. 2017.V. 43. P. 1256. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.074
- 9. Fiebig M., Lottermoser T., Meier D., Trassin M. // Nature Rev.: Mater. 2016. V. 1. P. 1.
- Catalan G., Scott J.F. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2463. https://doi.org/10.1002/adma.200802849
- 11. *Kalinkin A.N., Skorikov V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 1794.
- 12. *Scott J.F.* // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 256. https://doi.org/10.1038/nmat1868
- Kimura T., Goto T., Shintani H. et al. // Nature. 2003. V. 426. P. 55. https://doi.org/10.1038/nature02018
- Lottermoser Th., Lonkai Th., Amann U. et al. // Nature. 2004. V. 430. P. 541. https://doi.org/10.1038/nature02728
- Ravindran P., Vidya R., Kjekshus A. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 224412. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224412
- 16. *Hill N.A.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 6694. https://doi.org/10.1021/jp000114x
- Mahesh R., Reddy P.V. // Mater. Chem. Phys. 2019.
 V. 232. P. 460. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.012
- Neaton J.B., Ederer C., Waghmare U.V. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 014113. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014113
- Fuentes-Cobas L.E., Matutes-Aquino J.A., Fuentes-Montero M.E. // Handbook of Magnetic Materials. 2011. V. 19. P. 129. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53780-5.00003-X
- Wang N., Luo X., Han L. et al. // Nano-Micro Lett. 2020. V. 12. P. 81. https://doi.org/10.1007/s40820-020-00420-6
- Kubel F., Schmid H. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1990.
 V. 46. P. 698. https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90485-F
- 22. Fischer P., Polomska M., Sosnowska I. et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. V. 13. P. 1931. https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/10/012
- Palai R., Katiyar R.S., Schmid H. et al. // Phys. Rev. 2008. V. B77. P. 014110. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014110
- 24. Arnold D.C., Knight K.S., Catalan G. et al. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 2116. https://doi.org/10.1002/adfm.201000118

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 5 2022

- Haumont R., Kreisel J., Bouvier P. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 132101. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.132101
- 26. Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.-A. et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3692. https://doi.org/10.1002/adma.200800218
- 27. Kornev I.A., Lisenkov S., Haumont R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 227602. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.157601
- Haumont R., Kornev I. A., Lisenkov S. et al. // Phys. Rev. 2008. V. B78. P. 134108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.134108
- 29. Seshadri R., Hill N.A. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 2892. https://doi.org/10.1021/CM010090M
- Yaakob M.K., Taib M.F.M., Deni M.S.M. et al. // Ferroelectrics. 2014. V. 155. P. 134. https://doi.org/10.1080/10584587.2014.905306
- 31. Roven P., Swars K. // Angew. Chem. 1957. V. 24. P. 779.
- Bernardo M.S., Jardiel T., Peiteado M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 3047. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018
- Verma K.C. Synthesis and Characterization of Multiferroic BiFeO₃ for Data Storage. 2020. P. 1. https://doi.org/10.5772/intechopen.94049
- 34. *Koizumi H., Niizekki T., Ikeda T. //* Jpn. J. Appl. Phys.1964. V. 3. P. 495.
- 35. Сперанская Е.И., Скориков В.М., Рудь Е.Я. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. Т. 5. С. 905.
- 36. *Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. //* Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. С. 1772.
- 37. Ильин В.К. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. Р. 1645.
- Carvalho T.T., Tavares P.B. // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 3984. https://doi.org/10.1016/i.matlet.2008.05.051
- Glazer A.M. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1972. V. 28. P. 3384. https://doi.org/10.1107/S0567740872007976
- 40. *Раков Д.М., Мурашов В.А., Буш А.А. и др. //* Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 445.
- Gabbasova Z.V., Kuz'min M.D., Zvezdin A.K. et al. // Phys. Lett. A. 1991. V. 158. P. 491. https://doi.org/10.1016/0375-9601(91)90467-M
- 42. APEX 3, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2014.
- 43. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008.
 V. 64. P. 112.
- https://doi.org/10.1107/S0108767307043930 44. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
- https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- Balic Zunic T., Vickovic I. // J. Appl. Crystallogr. 1996.
 V. 29. P. 305. https://doi.org/10.1107/S0021889895015081
- Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
- https://doi.org/10.1107/S0021889811038970
- 47. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558
- 48. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251
- 49. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169

- 50. Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0
- Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953
- 52. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758
- 53. *Tang W., Sanville E., Henkelman G. //* J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 084204.
- 54. *Мурашов В.А., Раков Д.Н., Буш А.А. и др.* Сегнетомагнитные вещества. Сб. науч. тр. М.: Наука, 1990. С. 86.
- Moreau J.M., Michel C., Gerson R. et al. // Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. P. 1315. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80189-0
- 56. *Dhahri Ja., Boudard M., Zemni S. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 802. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.01.024
- 57. Ivanov S.A., Nordblad P., Tellgren R. et al. // Solid State Sci. 2008. V. 10. P. 1875. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.002
- 58. *Reyes A., de la Vega C., Fuentes Ma.E. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 3709. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.034
- Fujii K., Kato H., Omoto K. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 6779. https://doi.org/10.1039/C3CP50236H
- 60. *Gillespie R.J.* Molecular geometry. London: Van Nostrand Reinhold, 1972.
- Andersson S., Aström A. // Solid State Chemistry. Proc. 5th Material Research Symposium. P. 3. NMS special publication 364. 1972.
- 62. *Matar S.F., Galy J.* // Prog. Solid State Chem. 2015. V. 43. P. 82.
- https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.05.001
 63. Spaldin N.A. // MRS Bull. 2017. V. 42. P. 385. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.86
- 64. Becke A.D., Edgecombe K.E. // J. Chem. Phys. 1990.
 V. 92. P. 5397. https://doi.org/10.1063/1.458517
- 65. *Bader R.F.W.* // Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990.
- Stash A.I., Terekhova E.O., Ivanov S.A., Tsirelson V.G. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2021. V. 77. P. 728. https://doi.org/10.1107/S2052520621006892
- Brese N., O'Keeffe M. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1991. V. 47. P. 192. https://doi.org/10.1107/S0108768190011041
- 68. *Brown I.D.* Structure and Bonding in Crystals. N.Y.: Academic Press, 1981. V. 2. P. 49.
- 69. Thomas N.W., Beitollahi A. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1994. V. 50. P. 549. https://doi.org/10.1107/S0108768194002764
- Avdeev M., Caspi E.N., Yakovlev S. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2007. V. 63. P. 363. https://doi.org/10.1107/S0108768107001140
- Orobengoa D., Capillas C., Aroyo M.I. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 820. https://doi.org/10.1107/S0021889809028064
- 72. Perez-Mato J.M., Orobengoa D., Aroyo M.I. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2010. V. 66. P. 558. https://doi.org/10.1107/S0108767310016247