

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.

ТЕМПЕРАТУРНО-ІНДУКОВАНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ СТРУКТУР ПЕРОВСКІТІВ: МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла; 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Серед структур, що знайшли широке застосування в сучасній техніці, особливе місце належить представникам родини перовскіту [1, 2]. Завдяки високій здатності до деформаційних фазових переходів (спричинених зміною температури, тиску чи хімічного складу), що супроводжуються суттєвими змінами фізичних властивостей, перовскітні структури та їх похідні широко використовуються для виготовлення робочих елементів приладів нелінійної оптики, радіотехніки, мікроелектроніки тощо.

Структуру перовскіту і споріднених фаз [1-3] формує щільна упаковка (ЩУ) нескінченних шарів $\{AX_3\}$, де A – катіон, X – аніон (рис. 1). Укладання шарів $\{AX_3\}$ відбувається таким чином, що безпосередній контакт між катіонами A виключено; у результаті, кожен такий катіон щільно оточено дванадцятьма сусідніми аніонами X , розміщеними у вершинах кубооктаедра або антикубооктаедра $[AX_{12}]$. У свою чергу, координаційні поліедри $[AX_{12}]$ об'єднуються між собою квадратними гранями, формуючи нескінченний тривимірний каркас (рис. 2). Вільний простір між поліедрами $[AX_{12}]$ має форму октаедричних пустот ЩУ, кількість яких дорівнює кількості атомів A . Заповнення атомами B всіх згаданих октаедричних пустот призводить до брутто-формули тернарної фази ABX_3 (звичайні перовскіти і їх політипні видозміни), заповнення половини пустот – A_2BX_6 , двох третин – $A_3B_2X_9$ і т.д.

Метою цієї роботи було створення базової кристалохімічної моделі для пояснення (принаймні, на якісному рівні) характерної для перовскітних структур схильності до температурно-індукованих деформаційних фазових переходів [4].

Найвищою симетрією (з кубічною просторовою групою $Pm-3m$ і правильними октаедрами $[BX_6]$ та кубооктаедрами $[AX_{12}]$) і

максимальною стійкістю характеризуються перовскіти ABX_3 , у котрих очікувані (тобто вільні від зовнішніх впливів) міжатомні відстані $A-X$ (r_{AX}) і $B-X$ (r_{BX}) співвідносяться як $r_{AX} / r_{BX} = \sqrt{2}$ [1, 2].

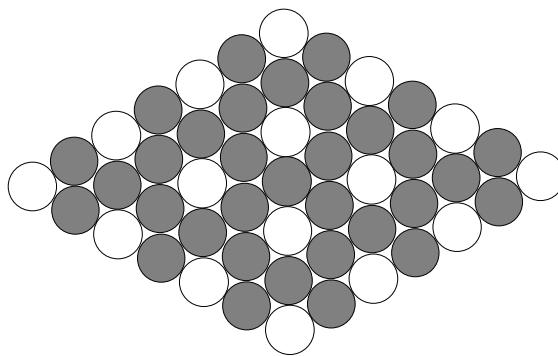


Рис. 1. Ідеалізоване представлення нескінченних шарів $\{AX_3\}$ у структурах перовскітів (катіони A зображені світлими кружками, аніони X – темними кружками).

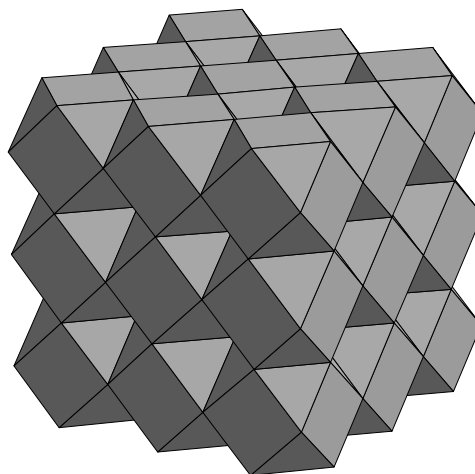


Рис. 2. Об'єднані в каркас координаційні поліедри $[AX_{12}]$ у структурах перовскітів.

Однак на практиці вищезгадане співвідношення міжатомних відстаней r_{AX} і r_{BX} зустрічається вкрай рідко, тоді як кубічні

структури перовскітів ABX_3 представлені цілою низкою прикладів [5]. Для оцінки можливості реалізації кубічної перовскітної структури ABX_3 у кристалохімії широко використовується спеціальний індекс t [1, 2], що був запропонований Гольдшмідтом в 1926-му році [6] і називається *фактором толерантності*: $t = r_{AX} / (r_{BX} \cdot \sqrt{2})$. При величинах $0.9 \leq t \leq 1.0$ зазвичай реалізується кубічна структура перовскітної фази, тоді як при менших значеннях t реалізуються низькосиметричні варіанти перовскітних структур.

Принадно слід зауважити, що за часів введення поняття фактору толерантності [6] міжатомні відстані r_{AX} і r_{BX} прогнозувались на підставі розрахунку сум відповідних іонних радіусів; однак сьогодні ці відстані зазвичай розраховуються в рамках сучасної *моделі зв'язкової валентності* (МЗВ) [7, 8].

Повертаючись до перовскітів, відмітимо, що при нагріванні значна кількість низькосиметричних перовскітних структур зазнає фазових перетворень з підвищенням симетрії [4], і це явище вимагає пояснення в рамках базової кристалохімії. Для пояснення вищезгаданого явища ми вирішили скористатись поняттям *зв'язкової валентності* [7, 8]. Зв'язкова валентність (ЗВ) s в сучасній МЗВ розглядається як числовий параметр, що (а) характеризує силу (жорсткість) конкретного хімічного зв'язку між центральним атомом (іоном) координаційної сфери та протилежно зарядженим лігандом і (б) виражається як частина "класичної" хімічної валентності, що припадає на цей конкретний зв'язок. Середнє значення ЗВ $\langle s \rangle$ координаційної сфери $[MN_j]$ розраховується як $\langle s \rangle = |z| / j$, де $|z|$ – модуль формального ступеня окиснення центрального іону M , а j – координаційне число сфери.

У роботі [9] було досліджено кореляцію між величинами s і питомого теплового подовження $\partial r / \partial T$ (зміни лінійного розміру на одиницю зміни температури) хімічного зв'язку. Дослідження підтвердило інтуїтивно зрозумілу *обернену* залежність s і $\partial r / \partial T$: більш жорсткі зв'язки з високою ковалентною складовою (тобто зв'язки з більшими величинами s) характеризуються меншими величинами $\partial r / \partial T$ (тобто більшою резистивністю до зміни температури).

Запропонована в роботі [9] загальна емпірична модель $(\partial r / \partial T) = f(s)$ виявилась

доволі громіздкою й малоприматною для рутинних розрахунків. Здійснені нами пошуки *спрощеної* загальної кореляційної моделі $(\partial r / \partial T) = f(s)$ виявили, що найбільш ефективним варіантом її представлення є рівняння $(\partial r / \partial T) = \alpha s^{-\beta}$, де $\alpha = 3.656(7) \times 10^{-6}$ і $\beta = 1.9$. На рис. 3 зображено графіки двох варіантів загальної моделі $(\partial r / \partial T) = f(s)$.

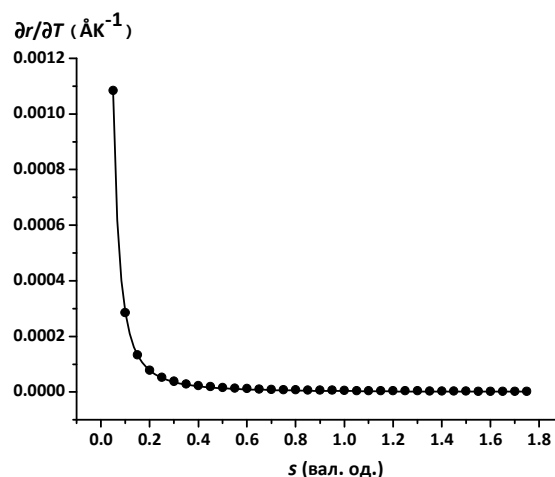


Рис. 3. Графіки загальної моделі $(\partial r / \partial T) = f(s)$ за [9] (чорні кружки) і за формулою $(\partial r / \partial T) = \alpha s^{-\beta}$, де $\alpha = 3.656 \times 10^{-6}$ і $\beta = 1.9$ (суцільна лінія). Величини s подаються у т.з. валентних одиницях.

Таким чином, знаючи величину ЗВ (s) конкретного зв'язку $M-N$, його стандартну довжину при кімнатній температурі (r_{MN}) і зміну температури (ΔT) по відношенню до кімнатної, можна з прийнятною надійністю спрогнозувати довжину цього зв'язку (r_{MN}^T) при температурі T : $r_{MN}^T = r_{MN} + (\partial r / \partial T) \Delta T$. Доданок $(\partial r / \partial T) \Delta T$ є тепловим подовженням хімічного зв'язку, що прогнозується при зростанні температури на величину ΔT .

З огляду на вищезазначене, легко зробити висновок, що нагрівання низькосиметричної перовскітної структури ABX_3 (з фактором толерантності $t < 0.9$) очікувано призводить до *переважного* подовження зв'язків $A-X$ і, як наслідок, до ймовірного зростання величини t до критичної межі. Дійсно, маючи (як правило) менший ступінь окиснення z і (завжди) більше координаційне число j , катіон A формує порівняно слабкі й лабільні (легкодеформовні) зв'язки $A-X$ з низькими величинами s і високими величинами $\partial r / \partial T$; тоді як зв'язки $B-X$ характеризуються значно вищою жорсткістю. Якщо

нагрівання призводить до зростання фактору толерантності до критичної величини $t = 0.9$ і при цьому *не* руйнує кристалічної ґратки перовскітної фази, така фаза може зазнавати деформаційного фазового переходу з підвищенням симетрії кристалічної структури.

Цікаво відмітити, що по своїй фізичній суті переважне подовження зв'язків $A-X$ при нагріванні перовскітів є *еквівалентним* до переважного зростання ефективних іонних радіусів катіонів A – тобто до моделі, запропонованої нами раніше для пояснення поліморфізму деяких похідних A_2BX_6 родини перовскіту [10]. Дійсно, за умови *однакового* аніону X , суттєве подовження зв'язків $A-X$ і незначне подовження зв'язків $B-X$ при нагріванні на одну й ту ж температуру означає переважне зростання ефективного іонного радіусу катіону A .

Слід особливо наголосити, що вищеописаний підхід є *спрощеним* і не бере до уваги цілої низки можливих факторів впливу на реалізацію конкретної структури. Однак, незважаючи на це, запропонована кристалохімічна модель є придатною для пояснення схильності ряду перовскітних структур до температурно-індукованих деформаційних фазових переходів і (за умови відповідної модифікації/адаптації фактору толерантності t чи розробки його надійного аналогу) може бути застосована до інших класів структур із суттєвою різницею величин ZV окремих типів хімічних зв'язків.

Стаття надійшла до редакції: 03.10.2017.

TEMPERATURE-INDUCED PHASE TRANSITIONS OF PEROVSKITE STRUCTURES: THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I.

The qualitative crystallochemical model has been developed in order to explain temperature-induced phase transitions observed for a number of perovskite structures ABX_3 and their relatives and derivatives. Due to quite different intrinsic bond valences, the $A-X$ and $B-X$ bonds in perovskite structures have substantially different thermal expansion rates; as a result, an increase of temperature leads to a preferential elongation of more labile $A-X$ bonds. Hence, heating a perovskite structure at hand can lead to different critical ratios of $A-X$ and $B-X$ bond lengths, resulting in different perovskite structure types observed at higher temperatures.

Additionally, a simplified empirical model has been developed for the relationship between the bond valence and the thermal expansion rate of chemical bonds.

Список використаних джерел

1. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*, 2014. P.xxvi+556.
2. Wells A.F. Structural inorganic chemistry, 4th ed. Oxford: *Clarendon Press*, 1975. P.xxiii+1095.
3. Peresh E.Y., Sidey V.I., Zubaka O.V., Stercho I.P. $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ and $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ perovskite compounds. *Inorg. Mater.* 2011, 47(2), 208–212.
4. Tomaszewski P.E. Structural phase transitions in crystals. I. Database. *Phase Transit.* 1992, 38(3), 127–220.
5. Ubc R. Revised method for the prediction of lattice constants in cubic and pseudocubic perovskites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007, 90(10), 3326–3330.
6. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* 1926, 14(21), 477–485.
7. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P.288.
8. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919.
9. Brown I.D., Dabkowski A., McCleary A. Thermal expansion of chemical bonds. *Acta Crystallogr.* 1997, B53(5), 750–761.
10. Sidey V.I., Zubaka O.V., Solomon A.M., Kun S.V., Peresh E.Yu. X-ray powder diffraction studies of Tl_2TeBr_6 and Tl_2TeI_6 . *J. Alloys Compd.* 2004, 367(1-2), 115–120.