УДК 548.24

Василечко Л.О., Редько Н.А., Савицький Д.І., Фадєєв С.В.
ДУ "Львівська політехніка"

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $LA_{1-X}SM_XGAO_3$

© Василечко Л.О., Редько Н.А., Савицький Д.І., Фадєєв С.В., 2000

Методом рентгенівської порошкової дифракції досліджено кристалічну структуру твердого розчину $La_{1-x}Sm_xGaO_3$ ($0<x<0.7$): структурний тип $GdFeO_3$, просторова група Pbnm, Z=4, *a* =5.52278(7)-5.4240(2)Å, *b* =5.49080(7)-5.5038(2)Å, *c* =7.7719(1)-7.7036(4)Å. Виявлено, що характерною особливістю дослідженої системи є існування чотирьох областей твердих розчинів з різним співвідношенням періодів комірок та $La_{0.747}Sm_{0.253}GaO_3$ із псевдотетрагональною (розмірно тетрагональною) структурою. Показано, що заміщення лантану самарієм веде до зменшення об'єму елементарної комірки твердого розчину та до зростання деформації перовськитоподібної структури.

The crystal structure of solid solution $La_{1-x}Sm_xGaO_3$ with ($0<x<0.7$) was investigated by means of X-ray powder diffraction: $GdFeO_3$ type structure, space group Pbnm, Z=4, *a*=5.52278(7)-5.4240(2)Å, *b*=5.49080(7)-5.5038(2)Å, *c*=7.7719(1)-7.7036(4)Å. Characteristic peculiarity of investigated system is existence of four range of solid solution with difference cell parameters ratio and $La_{0.747}Sm_{0.253}GaO_3$ with pseudotetragonal (dimensional pseudotetragonal) structure. The lanthanum substitution by samarium leads to decreasing of cell volume and increasing of perovskite-like structure deformation.

Вступ

Кристали рідкісноземельних галатів із перовськитоподібною структурою завдяки своїм властивостям (низькі значення діелектричної проникності (ε) та тангенсу кута діелектричних втрат (tgδ), близьким до матеріалу плівок значенням параметрів елементарних комірок та коефіцієнтів термічного розширення) є найбільш перспективними підкладковими матеріалами для епітаксії плівок ВТНП, сполук з гігантським магніторезистивним ефектом та GaN [1-3]. Mg - і Sr - заміщені $LaGaO_3$ знаходять своє застосування як твердий електроліт [4]. Наводяться дані про можливість використання кристалів $LaGaO_3$ для голографічного запису інформації [5].

Існування низькотемпературного фазового преходу в $LaGaO_3$ та сильна схильність до двійникування обмежує ширше використання цих кристалів як підкладкових матеріалів епітаксійних плівок. Заміщення лантану ізовалентним катіоном [6] є одним із можливих шляхів для зменшення ефекту двійникування та зміщення точки фазового переходу в бік вищих температур.

Метою работи є дослідження впливу ізовалентного заміщення на кристалічну структуру $LaGaO_3$ та встановлення кристалічної структури твердих розчинів $La_{1-x}Sm_xGaO_3$.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Об’єкти дослідження та методика експерименту

Полікристалічні зразки $La_{1-x}Sm_xGaO_3$ (x=0.10, 0.17, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70) були виготовлені з наперед відпалених оксидів La_2O_3, Sm_2O_3, Ga_2O_3, взятих у стехіометричному співвідношенні. Змішані у відповідних пропорціях порошки пресували у таблетки і відпалювали на повітрі при T=1300 K протягом 10 год. Пізніше відпалені зразки були переплавлені в електродуговій печі в атмосфері аргону.

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи зразків твердих розчинів $La_{1-x}Sm_xGaO_3$ проводили методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-3.0 (Cu K_α - випромінювання, спосіб сканування $\theta/2\theta$, діапазон кутів 2θ від 19° до 140° з кроком 0.02° і часом експозиції 10с/крок).

Кристалічну структуру досліджували повнопрофільним методом Рітвельда. Уточнювались періоди елементарних комірок, координатні та теплові параметри атомів разом з профільними параметрами. Всі розрахунки з уточнення структур виконані за допомогою пакета програм CSD [7].

Обговорення експериментальних результатів

Аналіз рентгенівських дифрактограм зразків $La_{1-x}Sm_xGaO_3$ показав, що всі зразки мають перовськитоподібною структурою. Починаючи з x=0.30, на дифрактограмах зразків, крім рефлексів перовськитної структури, з’являються додаткові рефлекси невеликої інтенсивності, які були проіндексовані в об’ємоцентрованій кубічній ґратці з параметром a≈12.3 Å. Отримані значення періодів, а також відносні інтенсивності рефлексів показують, що додаткові рефлекси належать фазам із структурою гранату. Зменшення періодів ґраток із зростання вмісту самарію вказує на існування твердого розчину заміщення на основі $Sm_3Ga_5O_{12}$.

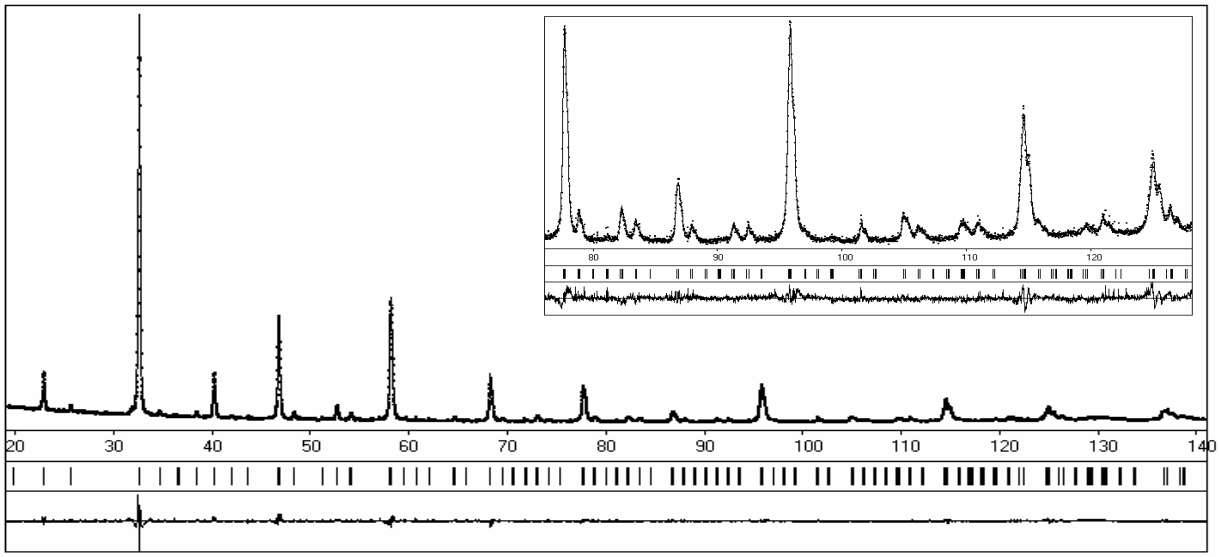


Рис.1. Експериментальна та розрахована дифрактограми, різницевий профіль та положення рентгенівських максимумів в діапазоні 75^o-130^o для зразка $La_{0.83}Sm_{0.17}GaO_3$

Повнопрофільне уточнення кристалічної структури твердих розчинів з перовськитоподібною структурою в просторовій групі *Pbnm* (Z=4), з використанням в як початкових позицій координат атомів в $LaGaO_3$, привело до доброго збігу між експери-

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

ментальними та обчисленими профілями дифрактограм для всіх зразків. Теплові параметри атомів уточнювали в анізотропному наближенні для рідкісноземельних катіонів та ізотропному для інших іонів. На рис. 1 подано графічні результати уточнення структури для зразка $La_{0.83}Sm_{0.17}GaO_3$, де наведені експериментальна та розрахована дифрактограми, різницевий профіль та положення рентгенівських максимумів. Одержані значення періодів комірок, координат атомів та кінцеві значення R-факторів подано в табл. 1, відповідні значення міжатомних віддалей – в табл. 2 і 3.

Залежності періодів елементарних комірок твердих розчинів та їх об'ємів від вмісту самарію показано на рис. 2. Як видно з рисунку, заміщення лантану самарієм веде до зменшення об'єму елементарної комірки, причому значення періодів ***a*** і ***c*** зменшуються, а параметра ***b*** – дещо зростають. Для значень об'єму комірки та періодів ***a*** і ***c*** спостерігається позитивне відхилення від закону Вегарда, в той час як значення параметра ***b*** відхиляються від лінійної залежності в негативний бік. Завдяки особливостям структури $LaGaO_3$ в дослідженому інтервалі концентрацій існують чотири області твердих розчинів з різним співвідношенням параметрів псевдоперовськитної комірки: $a_p=a/\sqrt{2}$, $b_p=b/\sqrt{2}$ і $c_p=c/2$; область I $\boldsymbol{a_p > c_p > b_p}$; II $\boldsymbol{a_p > b_p > c_p}$; III $\boldsymbol{b_p > a_p > c_p}$; IV $\boldsymbol{b_p > c_p > a_p}$.

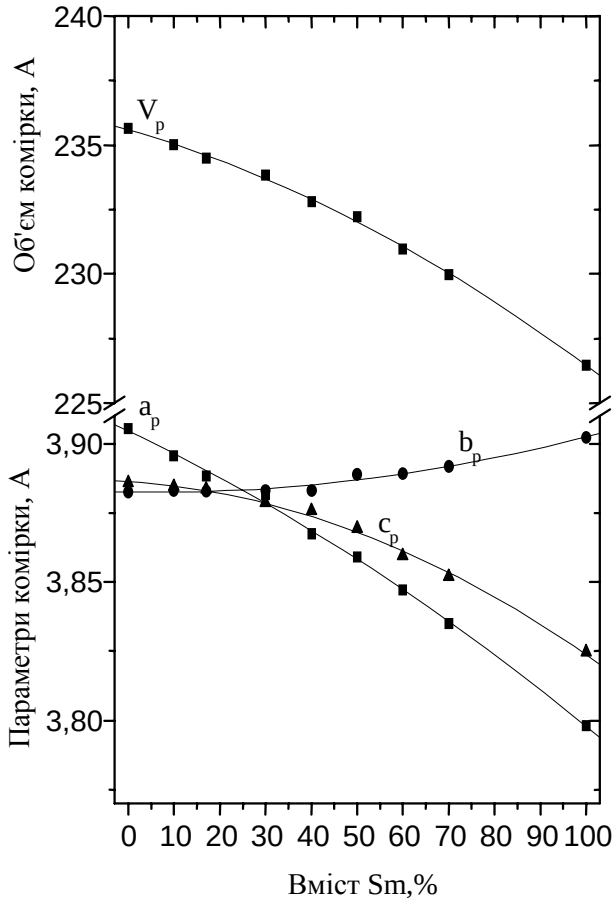


Рис. 2. Залежності періодів псевдоперовськитних комірок та їх об'єму твердих розчинів $La_{1-x}Sm_xGaO_3$ від вмісту самарію

Заміщення La-Sm призводить до зближення параметрів перовськитоподібної комірки в діапазоні концентрацій 17-30 ат.% Sm і появи зразків з псевдотетрагональною структурою при концентрації 25,3 ат.% Sm. Однак структура твердих розчинів лише розмірно прямує до тетрагональної; аналіз отриманих результатів вказує на зростання деформації перовськитоподібної структури при заміщенні La-Sm у всьому дослідженому концентраційному інтервалі.

Проведений кристалохімічний аналіз досліджених структур показав, що заміщення лантану самарієм призводить до зростання деформації вихідної перовськитної структури. У роботі [8] для оцінки ступеня деформації перовськитної структури було запропоновано використовувати співвідношення міжатомних віддалей $<R\text{-}Ga>_{max}/<R\text{-}Ga>_{min}$ а також середніх міжатомних віддалей $<R\text{-}R>/<Ga\text{-}Ga>$.

Як видно з рис.3, середні міжкатіонні віддалі спадають із зростанням вмісту самарію, причому різниця між R-R та Ga-Ga середніми віддалями зростає. У тому самому ряду зростає і співвідношення віддалей $<R\text{-}Ga>_{max}/<R\text{-}Ga>_{min}$; всі ці факти свідчать про зростання деформації перовськитоподібної структури.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

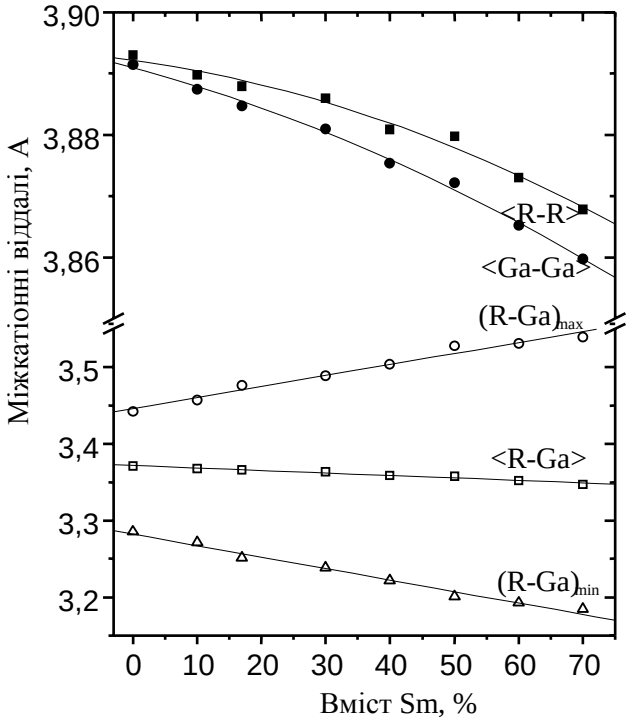


Рис. 3. Залежності середніх міжкатіонних віддалей <R-R>, <Ga-Ga>, <R-Ga> та віддалями $(R\text{-}Ga)_{max}$ і $(R\text{-}Ga)_{min}$ в структурі твердих розчинів $La_{1-x}Sm_xGaO_3$ від вмісту самарію

Таке зростання деформації повинно приводити до зростання температури фазового переходу з орторомбічної до ромбоедричної структур.

Висновки

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу досліджено взаємодію компонентів в псевдобінарній системі $LaGaO_3$ – $SmGaO_3$ в інтервалі концентрацій до 70 ат.% самарію. Встановлено, що в діапазоні досліджених концентрацій існує твердий розчин заміщення $La_{1-x}Sm_xGaO_3$ з перовськитоподібною структурою (структурний тип $GdFeO_3$).

Дослідження кристалічної структури твердих розчинів показало, що їх особливістю є утворення сполук із псевдотетрагональною структурою. Проведений кристалохімічний аналіз досліджених структур показав, що заміщення лантану самарієм призводить до зростання деформації вихідної перовськитної структури.

Таблиця 1

Кристалографічні дані для $LaGaO_3$ та твердих розчинів $La_{1-x}Sm_xGaO_3$

Атоми, коорд.	Пара-метри	Вміст твердого розчину $La_{1-x}Sm_xGaO_3$							
		0	0.10	0.17	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
	a(Å)	5.52278(7	5.5091(1)	5.4989(3)	5.4893(3)	5.4693(4)	5.4573(2)	5.4407(2)	5.4240(2)
	b (Å)	5.49080(7	5.4912(1)	5.4910(2)	5.4914(2)	5.4916(3)	5.4994(2)	5.5002(2)	5.5038(2)
	c (Å)	7.7719(1)	7.7684(2)	7.7663(5)	7.7570(4)	7.7509(6)	7.7379(4)	7.7187(3)	7.7036(4)
	V (Å^3)	235.680(9	235.01(2)	234.50(4)	233.83(3)	232.80(5)	232.23(3)	230.98(3)	229.97(3)
La(Pr)	*x*	-0.0028(4)	-0.0054(4)	-0.0083(2)	-0.0089(3)	-0.0072(4)	-0.0070(4)	-0.0061(6)	-0.0002(2)
(*x y* ¼)	*y*	0.0173(1)	0.0208(2)	0.0251(2)	0.0280(2)	0.0315(2)	0.0365(2)	0.0377(2)	0.0394(4)
	*B(eq)**	1.26(3)	0.85(4)	0.85(5)	0.66(2)	0.86(2)	0.81(2)	0.93(2)	0.93(2)
Ga									
(1/2 0)	*B(eq)**	1.29(8)	0.90(2)	0.97(2)	0.98(3)	0.97(3)	0.90(4)	1.17(5)	1.17(5)
O1	*x*	0.063(2)	0.044(3)	0.042(3)	0.045(7)	0.071(6)	0.044(8)	0.059(5)	0.041(8)
(*x y* ¼)	*y*	0.499(2)	0.4997(14	0.495(2)	0.509(3)	0.504(3)	0.502(3)	0.495(3)	0.485(4)
	*B(eq)**	0.331	-0.3(3)	0.5(2)	1.9(7)	1.775	4.9(10)	1.718	1.718
O2	*x*	-0.281(2)	-0.290(3)	-0.305(2)	-0.297(4)	-0.282(4)	-0.287(3)	-0.283(4)	-0.281(5)
(*x y z*)	*y*	0.280(2)	0.282(3)	0.274(2)	0.298(4)	0.290(3)	0.294(3)	0.288(3)	0.285(5)
	z	0.0392(11	0.047(2)	0.035(14)	0.038(3)	0.039(3)	0.037(2)	0.049(3)	0.044(4)
	*B(eq)**	0.331	1.7(2)	0.6(2)	1.5(4)	1.084	0.5(3)	1.791	1.791

$*B(eq) = 1/3[B_{11}\,(a^*)^2\,a^2 + \ldots 2B_{23}\,b^*\,c^*\,b\,c\,\cos\alpha];\quad T = \exp[-1/4(B_{11}\,(a^*)^2\,h^2 + \ldots 2B_{23}b^*c^*k\,l)$

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Таблиця 2

Катіон-катіонні віддалі в структурах твердих розчинів $La_{1-x}Sm_xGaO_3$

	0	0.10	0.17	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
R - 2Ga	3.2852(5)	3.2705(8)	3.2514(9)	3.2374(8)	3.2210(9)	3.2004(9)	3.192(1)	3.184(2)
2Ga	3.362(1)	3.348(2)	3.331(1)	3.324(2)	3.324(2)	3.320(2)	3.315(3)	3.322(8)
2Ga	3.394(1)	3.397(2)	3.406(1)	3.404(2)	3.388(2)	3.382(2)	3.369(3)	3.344(8)
2Ga	3.4421(1)	3.4571(8)	3.476(1)	3.4887(9)	3.5038(9)	3.528(1)	3.531(1)	3.539(2)
<R - Ga>	***3.3708***	***3.368***	***3.666***	***3.364***	***3.359***	***3.3576***	***3.352***	***3.347***
R - 2R	3.866(2)	3.847(2)	3.821(2)	3/814(2)	3.820(2)	3.821(3)	3.822(3)	3.845(9)
2R	3.8906(1)	3.8914(3)	3.8940(5)	3.8919(4)	3.8917(6)	3.8904(4)	3.8821(4)	3.8763(5)
2La	3.922(2)	3.931(2)	3.951(2)	3.952(2)	3.931(2)	3.928(3)	3.915(4)	3.882(9)
<R - R>	***3.893***	***3.8898***	***3.888***	***3.886***	***3.8809***	***3.8798***	***3.873***	***3.868***
Ga - 2Ga	3.8857(1)	3.8842(2)	3.8831(5)	3.8785(4)	3.8752(4)	3.8690(4)	3.8593(3)	3.8518(4)
4Ga	3.8937(1)	3.8892(1)	3.8855(3)	3.8823(3)	3.8755(6)	3.8738(2)	3.8682(2)	3.8636(2)
<Ga-Ga>	***3.8910***	***3.8875***	***3.8847***	***3.881***	***3.8754***	***3.8722***	***3.8652***	***3.8597***

Таблиця 3

Катіон-аніонні віддалі у структурах твердих розчинів $La_{1-x}Sm_xGaO_3$

	0	0.10	0.17	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
R - O1	2.415(8)	2.55(2)	2.569(15)	2.55(4)	2.39(3)	2.54(4)	2.45(3)	2.46(2)
2O2	2.421(9)	2.338(15)	2.399(12)	2.36(2)	2.40(2)	2.37(2)	2.37(2)	2.42(3)
2O2	2.703(9)	2.645(15)	2.706(12)	2.69(2)	2.64(2)	2.67(2)	2.57(2)	2.52(4)
O1	2.674(9)	2.643(8)	2.593(9)	2.66(2)	2.630(15)	2.57(2)	2.54(2)	2.57(3)
2O2	2.781(8)	2.813(15)	2.713(12)	2.72(2)	2.74(2)	2.69(2)	2.78(2)	2.74(3)
O1	2.842(9)	2.84(8)	2.926(9)	2.87(2)	2.927(15)	2.94(2)	3.01(2)	2.94(4)
O1	3.109(8)	2.97(2)	2.940(15)	2.94(2)	3.09(3)	2.95(2)	3.02(3)	3.06(2)
2O2	3.179(9)	3.280(15)	3.248(12)	3.29(2)	3.26(2)	3.32(2)	3.32(2)	3.27(3)
$<R\text{-}O>_8$	*2.609*	*2.598*	*2.600*	*2.594*	*2.573*	*2.571*	*2.554*	*2.559*
$<R\text{-}O>_9$	*2.635*	*2.629*	*2.636*	*2.624*	*2.612*	*2.612*	*2.604*	*2.602*
$<R\text{-}O>_{10}$	*2.682*	*2.663*	*2.666*	*2.656*	*2.660*	*2.646*	*2.646*	*2.647*
$<R\text{-}O>_{12}$	*2.765*	*2.766*	*2.763*	*2.762*	*2.760*	*2.758*	*2.758*	*2.751*
Ga - 2O2	1.981(10)	1.965(15)	1.864(12)	1.95(2)	1.95(2)	1.98(2)	1.956(5)	1.96(3)
2O1	1.977(2)	1.957(2)	1.956(2)	1.956(5)	1.976(7)	1.949(5)	1.97(2)	1.940(5)
2O2	1.983(10)	2.033(15)	2.106(12)	2.03(2)	2.01(2)	1.99(2)	2.01(2)	2.00(3)
<Ga-O>	***1.980***	***1.985***	***1.975***	***1.979***	***1.979***	***1.973***	***1.979***	***1.97***

[1] R.L.Sandstrom, E.A.Giess, W.J.Gallagher, A.Segmuller, E.I.Cooper, M.F.Chisholm, A.Gupta, S.Shinole, R.B.Laibowitz, Appl. Phys. Letters, 53 (1988) 1874.

[2] A. Mogro-Campero, L.G. Turner, E.L. Hall, M.I. Garbauskas and N. Lewis, Appl. Phys. Letters, 54 (1989) 2719-2721.

[3] H.Okazaki, A.Arakawa, T.Asahi, O.Oda, K.Aiki, Solid-State Electron. 41 (1997) 263-266.

[4] J.A.Mares et al., Journal of Alloys and Compounds, 275-277 (1998) 200.

[5] S. Miyazawa, Appl. Phys. Letters, 55 (1989), 2230.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

[6] G.B.Loutts et al., Phys.Rev. B, 57 (1998) 3706.

[7] L.G.Akselrud, Yu.N.Gryn, P.Yu.Zavalij, V.K.Pecharsky and V.K.Fundamentsky, Collected Abstracts of the Twelfth Eur. Crystallogr. Meeting, Moscow, Russia, 1989, 155.

[8] L.Vasylechko, A.Matkovskii, D.Savytskii, A.Suchockii, F.Wallrafen, Journal of Alloys and Compounds, 291 (1999) 57-65.

УДК 539.211

Рудавський Ю.К., Понеділок Г.В., Петрів Ю.І.
ДУ "Львівська політехніка", кафедра вищої математики

ХЕМОСОРБЦІЯ ВОДНЕПОДІБНИХ АТОМІВ НА КРИСТАЛІЧНИХ ПОВЕРХНЯХ НАПІВПРОВІДНИКІВ ТА ДІЕЛЕКТРИКІВ

© Рудавський Ю.К., Понеділок Г.В., Петрів Ю.І., 2000

Розглядається квантово-статистична задача хемосорбції атома з воднеподібною електронною структурою на кристалічних поверхнях напівпровідників та діелектриків. Поверхневі стани описуються наближенням сильного зв'язку. В наближенні Хартрі-Фока отримано самоузгоджену систему рівнянь для розрахунку величини зарядового та спін-поляризованого станів адсорбованого атома.

Quntum-statistic problem of atom chemisorption with hydrogen-like electronic structure on semiconductor and dielectric crystalline surfaces is considered. The superficial states described in strong coupling approximation. The self-consistent system of equations for calculation of charge and spin-polarized states of adsorbed atom in Hartree-Fock approximation is derived.

Вступ

Квантова теорія хемосорбції атомів посідає ключове місце у фізиці поверхні металів, напівпровідників та діелектриків. Ця задача розглядалася у багатьох роботах (див. [1-5] та наведені там посилання). На основі різних теоретичних моделей і методів вдалося досягнути істотних успіхів у розумінні механізмів хемосорбції та якісному поясненні спостережуваних явищ. До найбільш вживаних моделей належать метод функціонала густини, метод молекулярних орбіталей, кластерні моделі. Однак надалі залишаються відкритими багато принципових питань квантової теорії хемосорбції. Зокрема це стосується побудови адекватних мікроскопічних моделей та розробки ефективних наближених методів аналізу цих моделей за умови відсутності малих параметрів, що не дає змоги застосувати стандартну теорію збурень. З цього погляду перспективними є мікроскопічні моделі, побудовані на ідеях відомої у квантовій теорії твердого тіла моделі Андерсона [7]. По-перше, в таких моделях чітко проглядається фізичний зміст параметрів, що дозволяє здійснювати їх вибір і оцінку для конкретних систем. По-друге, модель Андерсона добре вивчена у багатьох аспектах. Це дає змогу частково перенести апробовані результати і методи на задачі теорії хемосорбції. У роботі Ньюнса [6] запропонована мікроскопічна модель хемосорбції, побудована на головних ідеях моделі Андерсона [7]. Задача розв'язана у наближенні Хартрі-Фока: порахована енергія хемосорбції, зарядовий стан хемосорбованого

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua