

УДК 538.911+539.58

АНАЛИЗ МЕЖИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛЕ FeVO₃

Яценко А. А., Синани Г. А., Яценко А. В.*

Физико-технический институт, Крымский федеральный университет имени
В. И. Вернадского, Симферополь 295007, Россия

*E-mail: yatsenkoav@cfuv.ru

В рамках эмпирического подхода проведен анализ межсионных взаимодействий в слабом антиферромагнетике FeVO₃. Установлена комбинация параметров потенциала Борна-Майера-Хаггинса для связей (O – O) и (B – O), которая отвечает, как устойчивости ионов в структуре, так и известным упругим свойствам кристалла FeVO₃.

Ключевые слова: FeVO₃, компьютерное моделирование, упругие свойства.

PACS 60.51.Ah, 62.20.dj

ВВЕДЕНИЕ

Компьютерное моделирование (КМ) является одним из современных информативных методов исследования структуры и физических свойств веществ в конденсированном состоянии [1]. Такое моделирование проводится либо с использованием подхода «из первых принципов» (*ab initio*), либо с использованием полуэмпирических методов. Для моделирования «из первых принципов» обычно применяются дорогостоящие коммерчески доступные специализированные программные пакеты, так как разработка оригинального адекватного программного обеспечения практически невозможна.

В основе полуэмпирических методов КМ лежит расчет потенциала и напряженности внутрискристаллического электрического поля на всех структурно-неэквивалентных ионах в элементарной ячейке кристалла, а также энергии и силы межсионного отталкивания, вызванной перекрытием внешних электронных оболочек соседних ионов. Именно полуэмпирический подход обычно и используется для анализа структуры и свойств борсодержащих соединений [2–10], а для описания взаимодействий отталкивания применяется потенциал Борна-Майера-Хаггинса (БМХ). Потенциал БМХ для парного взаимодействия ионов *i*-го и *j*-го сорта имеет следующий вид:

$$(W_r)_{ij} = \lambda_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) + C_{ij}/r_{ij}^6 \quad (1)$$

где $(W_r)_{ij}$ – энергия отталкивания, r_{ij} – расстояние между ионом *i*-го и *j*-го сорта, а λ_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} – параметры потенциала. При этом выражение для энергии *i*-го иона приобретает вид:

$$W_i = q_i\phi_i - \mathbf{p}_i\mathbf{E}_i + \sum_{k=1}^n (W_r)_{ik} \quad (2)$$

где q_i и \mathbf{p}_i – соответственно эффективный заряд и электрический дипольный момент i -го иона, φ_i и \mathbf{E}_i – потенциал и напряженность электрического поля в точке расположения этого иона, n – число ближайших соседей. Отметим, что дипольный вклад в энергию при проведении КМ в борсодержащих соединениях учитывается достаточно редко [4], а эффективные заряды ионов обычно считаются равными формальным: $q_B = +3|e|$, $q_{Fe} = +3|e|$, $q_O = -2|e|$, где $|e|$ – абсолютное значение заряда электрона [2–5, 8].

Известная информация о параметрах потенциала БМХ в борсодержащих оксидах приведена в табл. 1. Кратчайшее расстояние (B – O) в этих соединениях составляет величину порядка (1.3–1.4) Å [2, 11], поэтому целесообразно провести сравнение приведенных в табл. 1 параметров для связей (B – O) для этого диапазона межатомных расстояний по отвечающим им значениям энергии отталкивания $W_{(B-O)}$ и силы межйонного отталкивания $\mathbf{F}_{(B-O)}$.

Таблица 1. Известные параметры потенциала БМХ в борсодержащих соединениях

Параметры потенциала БМХ						β	ссылка
$\lambda_{(B-O)}$, eV	$\rho_{(B-O)}$, Å	$C_{(B-O)}$, эВ·Å ⁶	$\lambda_{(O-O)}$, eV	$\rho_{(O-O)}$, Å	$C_{(O-O)}$, эВ·Å ⁶		
1843	0.169	0	1919.8	0.284	-	0.984	[2]
592	0.192	0	8207	0.235	-	1.028	[2]
761	0.29	0	352.7	0.35	-	0.095	[3]
848	0.286	0	5486	0.239	22.17	0.011	[4]
529.3	0.29	0	648	0.29	-	0.457	[5]
984	0.29	0	1888	0.29	-	0.285	[6, 7]
815	0.29	0	1889	0.29	-	0.038	[8]
537.3	0.198	0	141704	0.183	-	0.968	[9]
1164.8	0.198	0	141704	0.183	-	0.818	[9]
180390	0.124	0	9027	0.265	85	0.315	[10]

Выражение для $\mathbf{F}_{(B-O)}$ легко получается из (1) с учетом того, что параметром C в данном случае можно пренебречь:

$$|\mathbf{F}_{(B-O)}| = \frac{\lambda_{(B-O)}}{\rho_{(B-O)}} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{(B-O)}}\right) = \frac{W_{(B-O)}}{\rho_{(B-O)}} \quad (3)$$

Результаты расчета $W_{(B-O)}$ и $|\mathbf{F}_{(B-O)}|$ для пяти наборов параметров потенциала БМХ из табл. 1 приведены на рис. 1.

Наглядно видно, что в рассмотренном диапазоне значений $r_{(B-O)}$ получаемые значения $W_{(B-O)}$ и $|\mathbf{F}_{(B-O)}|$ различаются очень существенно и ни один из рассмотренных наборов не может быть выбран, как предпочтительный для проведения КМ свойств оксидных борсодержащих соединений семейства ABO₃ (A = Fe, Al, Ga) без проверки их применимости к конкретному объекту.

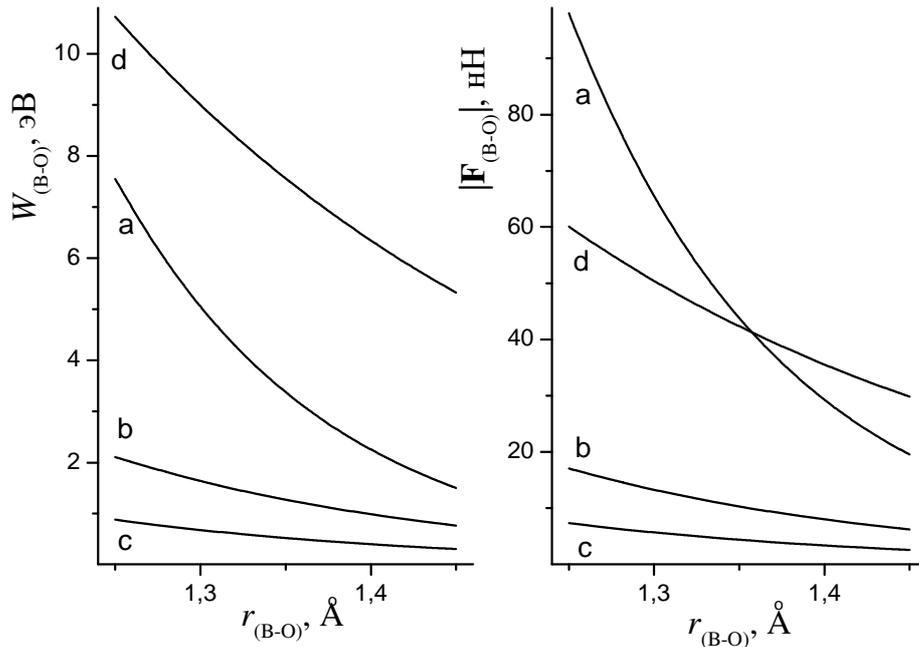


Рис. 1. Зависимости энергии $W_{(B-O)}$ и силы $|F_{(B-O)}|$ отталкивания от расстояния $r_{(B-O)}$ для некоторых наборов потенциалов БМХ для связей (В – О) из табл. 1

Исходя из вышеизложенного, основной целью данной статьи является проверка и оптимизация известных наборов параметров потенциала БМХ для взаимодействия (В – О) и (О – О) на примере кристалла бората железа $FeVO_3$ в рамках упрощенной модели точечных зарядов.

1. АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНОВ КИСЛОРОДА В $FeVO_3$

В условиях термодинамического равновесия суммарная сила, действующая на каждый ион любого кристалла, должна быть тождественно равна нулю, а энергия кристаллической решетки – минимальна. Кристалл $FeVO_3$ имеет точечную группу симметрии $3m$, а структура этого кристалла такова [12], что позиции ионов V^{3+} и Fe^{3+} за счет симметрии ближайшего кислородного окружения являются заведомо устойчивыми. Поэтому искомые наборы параметров потенциала БМХ должны удовлетворять как минимум условию устойчивости ионов кислорода.

В рамках используемой модели i -я компонента ($i = x, y, z$) результирующей силы F , действующей на выделенный ион, может быть представлена в виде:

$$F_i = q_{eff} E_i + (F_r)_i \quad (4)$$

где q_{eff} – эффективный заряд иона; E_i – i -я компонента вектора E , F_r – результирующая сила отталкивания, действующая на этот же ион. Таким образом, несоответствие используемых наборов параметров потенциала БМХ условию

устойчивости ионов кислорода может быть охарактеризовано соотношением $\beta = |(\mathbf{F}_c - \mathbf{F}_r) / \mathbf{F}_c|$, где \mathbf{F}_c – кулоновская сила, действующая на выделенный ион кислорода.

На первом этапе была проведена проверка пригодности известных наборов параметров потенциала БМХ связей (В – О) и (О – О) для проведения анализа структуры кристалла FeVO₃. Расчеты локального электрического поля \mathbf{E} в структуре FeVO₃ были проведены по точечной ионной модели с использованием формальных значений зарядов ионов и структурных данных, приведенных в [12]. Далее, в предположении, что $\lambda_{(Fe-O)} = 1102$ эВ и $\rho_{(Fe-O)} = 0.329$ Å [14] для всех наборов потенциала БМХ были рассчитаны отвечающие им значения параметра β . Результаты расчета β также приведены в табл. 1.

Для дальнейшего анализа были выбраны три набора параметров потенциала БМХ для взаимодействия (О – О) из табл. 1, отвечающих минимальному значению β , а также два альтернативных набора параметров, известных из литературы [14, 15]. Эти наборы представлены в табл. 2. Значения $\lambda_{(O-O)}$ и $\rho_{(O-O)}$ фиксировались, а параметры потенциала $\lambda_{(B-O)}$ и $\rho_{(B-O)}$ варьировались в диапазонах (200 – 14000) эВ и (0.145 – 0.345) Å с дискретностью 1 эВ и 0.001 Å соответственно для поиска таких комбинаций $\lambda_{(B-O)}$ и $\rho_{(B-O)}$, которые отвечают значению $\beta \leq 0.005$. Однако этому условию для каждого набора отвечает до 50 комбинаций параметров потенциала отталкивания для пары (В – О). В табл. 2 приведены предельные комбинации – с минимальными значениями $\rho_{(B-O)}$ и отвечающие им значения энергии отталкивания $(W_r)_{э.я.}$, приходящейся на элементарную ячейку кристалла.

Таблица 2. Предельные комбинации параметров потенциала БМХ связей (В – О), отвечающие устойчивости ионов кислорода при выбранных значениях $\lambda_{(O-O)}$ и $\rho_{(O-O)}$

№	Параметры потенциала БМХ						$(W_r)_{э.я.}$, эВ	Ссылка
	$\lambda_{(O-O)}$, eV	$\rho_{(O-O)}$, Å	C	$\lambda_{(B-O)}$, eV	$\rho_{(B-O)}$, Å	C		
1	352.7	0.35	-	13436	0.165	0-	169.54	[2]
				1009	0.265	0	213.95	
2	1889	0.29	-	13271	0.163	0	164.82	[7]
				913	0.264	0	205.78	
3	5486	0.239	-	14132	0.163	0	158.01	[3]
				973	0.265	0	201.72	
4	8547	0.219	-	13476	0.165	0	158.06	[15]
				1012	0.264	0	202.61	
5	22764	0.149	-	13624	0.167	0	160.91	[14]
				1114	0.264	0	208.97	

Из табл. 2 видно, что предельные значения возможных комбинаций параметров потенциала БМХ для связей (В – О) для всех рассматриваемых наборов достаточно близки, как и соответствующие значения $(W_r)_{э.я.}$.

2. АНАЛИЗ УПРУГИХ СВОЙСТВ FeVO₃

Для дальнейшего сужения количества возможных комбинаций параметров потенциала БМХ было выбрано соответствие расчетного и экспериментально определенного значений модуля одноосного сжатия k_c и коэффициента Пуассона μ . Согласно [16] $k_c = 0.0038 \text{ ГПа}^{-1}$, а значение μ было рассчитано из известных данных о упругих свойствах FeVO₃ [12]: $\mu \cong 4.0$. В пределах выполнения закона Гука изменение энергии кристалла, приходящейся на объем элементарной ячейки кристалла в гексагональном представлении $(\Delta W)_1$ при одноосном изотермическом сжатии можно представить в следующем виде:

$$(\Delta W)_1 = 0.5 \cdot \varepsilon^2 \cdot V \cdot k_c^{-1} \quad (5)$$

где V – объем элементарной ячейки, $\varepsilon = -\delta c/c$ – относительное изменение постоянной элементарной ячейки c . При $\varepsilon = 0.08$ значение $(\Delta W)_1$ составляет величину 1.408 эВ.

При заданном значении $\varepsilon = 0.08$ и варьировании μ можно рассчитать изменение энергии кристалла $(\Delta W)_2$, приходящееся на элементарную ячейку кристалла в соответствии с (2). Рассчитывая $(\Delta W)_2$ для комбинаций параметров потенциала отталкивания, отвечающих условию $\beta \leq 0.005$, можно установить комбинацию, которая отвечает условию $(\Delta W)_1 = (\Delta W)_2$ при $\mu = 4$. Результаты расчета $(\Delta W)_2$ для ряда комбинаций параметров потенциала отталкивания приводятся на рис. 2.

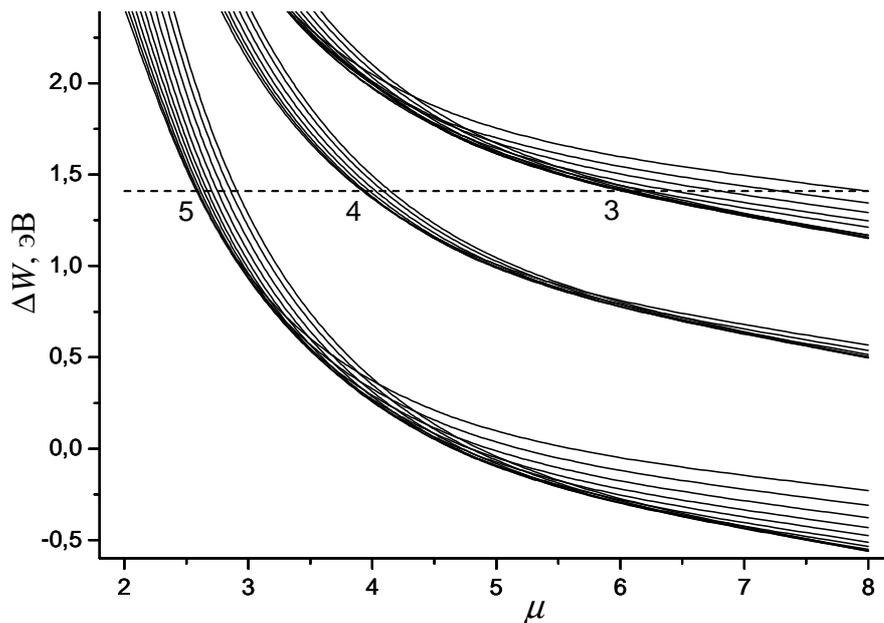


Рис. 2. Изменение энергии кристалла при одноосном сжатии для наборов № 3, 4, 5 при разных значениях коэффициента Пуассона. Пунктиром представлено значение $(\Delta W)_1 = 1.408 \text{ эВ}$

Таким образом, соответствие экспериментально установленных и промоделированных упругих свойств кристалла FeVO₃ обеспечивает только одна из возможных комбинаций параметров потенциала отталкивания. Этой комбинацией является предельная комбинация для набора №4 : $\lambda_{(B-O)} = 13476$ эВ и $\rho_{(B-O)} = 0.165$ Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что наборы потенциала БМХ связей (В – О) и (О – О), установленные ранее для различных борсодержащих оксидных соединений при применении к кристаллу бората железа FeVO₃ не обеспечивают устойчивости ионов кислорода в кристаллической структуре. В результате проведенного выше анализа условия устойчивости ионов и соответствия экспериментально установленных и расчетных значений модуля одноосного сжатия и коэффициента Пуассона получен такой набор параметров потенциала БМХ, который может быть использован при моделировании структуры и свойств соединений типа GaVO₃ и AlVO₃, а также моделировании локализации ионов бора в виде примеси в других кислородно октаэдрических соединениях.

Список литературы

1. Dove. M. T. Structure and Dynamics: An atomic view of Materials. Oxford University Press.: New York , 2002. 334 p.
2. Computer modeling of B₂O₃: part I. New interatomic potentials, crystalline phases and predicted polymorps /A. Takada, C. R. A. Catlow, G. D. Price // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. Vol. 7. P. 8659–8692.
3. Dynamic processes during displacement cascades in oxide glasses: A molecular-dynamic study / J. M. Delaye, D. Ghaleb // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 14481–14494.
4. Structural study of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses from molecular simulations using a polarizable force field / F. Pacaud, J. Delaye, T. Charpentier et al. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 147. 161711.
5. Composition and temperature dependence of cesium-boron glasses by molecular dynamics / A. Vegiri, C-P. E. Varsamis, E. I. Kamitos // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. 014508.
6. Diffusion of sodium ions in borosilicate glasses by molecular dynamics method / M. S. Meikhal // Z. Phys. B. – Condensed Matter. 1991. Vol. 84. P. 309–313.
7. A molecular dynamic calculation of the structure of B₂O₃ glass / T. F. Soules // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. P. 4032–4036.
8. Molecular dynamic simulation of Eu³⁺- doped sodium borate glasses and their fluorescence spectra / K. Hirao, N. Soga // J. Am. Ceram. Soc. 1985. Vol. 68. P. 515–521.
9. A potential model for single crystals of Li₂O-B₂O₃ system based on non-equivalence of boron atoms / V. V. Maslyuk, T. Bredov, H. Pfnur // Eur. Phys. J. B. 2004. Vol. 41. P. 281–287.
10. Borosilicate glass potential for radiation damage simulatons / K. Jolley, R. Smith, K. Joseph // Nucl. Instr. And Meas. B. 2015. Vol. 352. P. 140–144.
11. Flux growth and crystal structure refinement of calcite-type borate GaBO₃ / S. Wang, N. Ye, K. R. Poeppelmeier // Crystals. 2015. Vol. 5. P. 252–260.
12. Diehl R., Jantz W., Nolang B. I., Wettling W. Growth and properties of iron borate, FeVO₃. in: Current topics in Materials Science. Vol. 11. Elsevier. 1984. P. 244–386.
13. Analysis of the electronic polarizability of ions in weak ferromagnetic FeVO₃ crystals / M. B. Strugatskii, A. A. Yatsenko, A. V. Yatsenko // Functional Mater. 2006. Vol. 13. P. 310–312.

14. Potential models for ionic oxides / G. V. Levis, C. R. A. Catlow // *J. Phys. C.: Solid St. Phys.* 1985. Vol. 18. P. 1149–1161.
15. Simulation of the OH⁻ group location in the cubic phase of BaTiO₃ crystals / A. V. Yatsenko, A. A. Yatsenko // *Cryst. Report.* 2012. Vol. 57. P. 264–269.

ANALYSIS OF THE INTERIONIC INTERACTIONS IN FeBO₃ CRYSTAL

*Yatsenko A. A., Sinani G. A., Yatsenko A. V.**

Institute of Physics and Technology, V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol 295007, Russia

*E-mail: yatsenkoav@cfuv.ru

Some features of computer simulation of the structure and properties of boron-containing oxide compounds are considered on the example of the weak antiferromagnetic FeBO₃. Within the framework of the empirical approach, an analysis of the Born-Mayer-Huggins potential sets for the (O-O) and (B-O) bonds known from the literature is carried out.

On the basis of the fulfillment of the condition of the equilibrium state of all ions in the crystal lattice and the correspondence of the experimentally established and simulated elastic properties of FeBO₃, a combination of the Born-Mayer-Huggins potential parameters for the (O-O) and (B-O) bonds is estimated, which meets these requirements and substantially differs from known ones.

This combination can be used to simulate the structure and properties of compounds such as GaBO₃ and AlBO₃, and also to simulate the localization of boron as impurity ion in other oxygen-octahedral compounds.

Keywords: FeBO₃, computer simulations, elastic properties.

References

1. M. T. Dove. *Structure and Dynamics: An atomic view of Materials* (Oxford University Press.: New York, 2002) 334 p.
2. A. Takada, C. R. A. Catlow, G. D. Price, *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 8659–8692 (1995).
3. J. M. Delaye, D. Ghaleb, *Phys. Rev. B.* **61**, 14481–14494 (2000).
4. F. Pacaud, J. Delaye, T. Charpentier, L. Cormier, M. Salanne, *J. Chem. Phys.* **147**, 161711 (2017).
5. A. Vegiri, C-P. E. Varsamis, E. I. Kamitos. *J. Chem. Phys.* **123**, 014508 (2005).
6. M. S. Meikhail, *Z. Phys. B. – Condensed Matter.* **84**, 309–313 (1991).
7. T. F. Soules, *J. Chem. Phys.* **73**, 4032–4036 (1980).
8. K. Hirao, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 515–521 (1985).
9. V. V. Maslyuk, T. Bredov, H. Pfnur, *Eur. Phys. J. B.* **41**, 281–287 (2004).
10. K. Jolley, R. Smith, K. Joseph, *Nucl. Instr. And Meas. B.* **352**, 140–144 (2015).
11. S. Wang, N. Ye, K. R. Poeppelmeier, *Crystals* **5**, 252–260 (2015).
12. R. Diehl, W. Jantz, B. I. Nolang, W. Wuttling. “Growth and properties of iron borate, FeBO₃” in: *Current topics in Materials Science.* **11**, 244–386, Elsevier (1984).
13. M. B. Strugatskii, A. A. Yatsenko, A. V. Yatsenko, *Functional Mater.* **13**, 310–312 (2006).
14. G. V. Levis, C. R. A. Catlow, *J. Phys. C.: Solid St. Phys.* **18**, 1149–1161 (1985).
15. A. V. Yatsenko, A. A. Yatsenko, *Cryst. Report* **57**, 264–269 (2012).

*Поступила в редакцию 04.06.2017 г. Принята к публикации 26.11.2017 г.
Received June 04, 2017. Accepted for publication November 26, 2017*