

物理·技术·应用

SrFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 双钙钛矿 Sr 空位最大值研究\*

武清 纪登辉

(六盘水师范学院电气工程学院 贵州 六盘水 553004;

六盘水市光电信息技术重点实验室 贵州 六盘水 553004)

(收稿日期:2018-01-09)

**摘要:**以算数平均求解有效离子半径为基础,通过容忍因子极值方法与化合价守恒两种方法共同获得 SrFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 双钙钛矿 Sr 空位的最大值.结果表明,容忍因子极值方法获得的 SrFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 双钙钛矿 Sr 空位最大值为 0.2836,但是考虑到化合价守恒之后,Sr 空位最大值确定为 0.25. Sr 空位最大值的获得有助于我们理解 Sr 空位调控物理性能的最大程度.

**关键词:**SrFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 空位最大值 容忍因子 化合价守恒

早在 20 世纪 50 年代,钙钛矿结构 La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (M = Sr, Ca 等) 系列样品<sup>[1]</sup> 的基本磁学和电学性质就得到了人们的广泛关注.在钙钛矿材料中,A 位一般是由具有较大离子半径的稀土或碱土元素离子占据,而 B 位则是由较小离子的过渡元素离子占据.其中,双钙钛矿 BaFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>,BaFe<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>,SrFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup> 具有巨大的介电常数得到人们的广泛关注,特别是 SrFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数可以达到 10<sup>3</sup> ~ 10<sup>4</sup> 以及高介电弛豫响应<sup>[3]</sup>.但也有些问题还有待研究,比如,空位在材料中不可避免,在钙钛矿材料中也不例外,空位是否存在最大值的问题.

1 空位在 SrFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 钙钛矿材料中潜在作用

用来描述热力学点缺陷含量如下

$$C = \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_V}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{kT}\right) \quad (1)$$

其中, $n$  表示空位数量, $N$  表示格点总数, $\Delta S_V$  表示空位形成熵, $\Delta E_V$  表示空位形成能, $k$  表示玻尔兹曼常数, $T$  表示温度.根据热力学定律,温度不可能达到 0 K,只能无限接近,所以热力学缺陷  $C$  一定是大于等于零的数值.空位的存在在很大程度上对电荷分布、磁性能、电性能等有较大的影响,主要体现在:

- (1) 空位不带电,为了满足化合价平衡,可以通过空位含量调控电荷分布,以此影响材料物理性能;
- (2) 空位存在最大值,为了保持材料结构的稳定性,容忍因子存在范围,要求空位的含量不能超过其极限,即可以通过空位最大限度的调控材料物理性能;
- (3) 空位的存在,对于电荷有可能存在钉扎效应,导致电荷分布局域化,空位的位置即含量也是有效调节物理性能的方法之一.

\* 六盘水师范学院大学生科研项目,编号:LPSSYDXS17064;国家自然科学基金,编号:11504078;六盘水师范学院高层次人才科研启动基金 LPSSYKYJJ201404;贵州省教育厅自然科学重点研究项目,编号:KY2015379;贵州省科技厅联合基金,编号:LH[2014]7449

作者简介:武清(1993-),女,在读本科生.

通讯作者:纪登辉(1985-),男,博士,副教授,主要从事纳米功能材料研究.

## 2 容忍因子极值方法确定 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 钙钛矿 Sr 空位最大值

作为前期工作,我们已经通过“ $\Sigma$ 容忍因子确定空位最大值方法”确定无机钙钛矿空位最大值问题<sup>[4]</sup>,并得到了实验结果的验证;作为 $\Sigma$ 容忍因子确定空位最大值方法的应用,成功预测了14类未发现的有机无机杂化钙钛矿光电转化材料.对于 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 双钙钛矿,假设Sr空位含量为 $x$ ,则根据化合价守恒及粒子数守恒,含有Sr空位的 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 双钙钛矿可以表示为式(2)



对于含有Sr空位的钙钛矿,容忍因子如式(3)所示,并且其数值应该位于 $[0.86, 1.03]$ 之间<sup>[4]</sup>.

$$t = \frac{\bar{r}_A + r_O}{\sqrt{2}(\bar{r}_B + r_O)} \quad (3)$$

其中

$$\bar{r}_A = r_{\text{Sr}^{2+}}(1-x) = 0.144(1-x) \quad (4)$$

$$\bar{r}_B = (0.5-2x)r_{\text{Fe}^{3+}} +$$

$$2xr_{\text{Fe}^{4+}} + 0.5r_{\text{Nb}^{5+}} =$$

$$0.645 \times (0.5-2x) +$$

$$0.0585 \times 2x + 0.064 \times 0.5 \quad (5)$$

$$r_O = 0.135 \quad (6)$$

将式(4)~(6)代入到式(3)并考虑容忍因子的范围,我们得到式(7)

$$0.86 \leq \frac{0.279 - 0.144x}{\sqrt{2}(0.19925 - 0.012x)} \leq 1.03 \quad (7)$$

解该不等式组,我们得到了Sr空位含量 $x$ 的取值范围是 $-0.0884 \leq x \leq 0.2836$ ,即 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 双钙钛矿Sr空位最大值为0.2836.

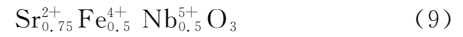
## 3 化合价平衡修正 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 钙钛矿 Sr 空位

含有Sr空位的 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 双钙钛矿可以表示为式(2),但是我们应该注意到 $\text{Fe}^{3+}$ 离子含量为 $0.5-2x$ ,该含量应该为非负数.所以有式(8)

$$0.5 - 2x \geq 0 \quad (8)$$

根据式(8),我们得出含有Sr空位的 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

双钙钛矿的Sr空位最大值不应该超过0.25.可以看到,随着Sr空位含量的增加, $\text{Fe}^{3+}$ 离子含量逐渐减少, $\text{Fe}^{4+}$ 离子含量逐渐增加, $\text{Nb}^{5+}$ 离子含量不变.由于 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{4+}$ 离子的磁矩不同,且分别为 $5\mu_B$ , $4\mu_B$ ,所以我们可以通过调控Sr空位的含量来调控 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{4+}$ 离子含量,进而调控磁性能.当 $x=0.25$ 时,材料的化学式改写为式(9)



不存在 $\text{Fe}^{3+}$ 离子,电子巡游方式及输运方式有可能会较大改变.

## 4 结论

本文通过热力学相关知识分析空位存在的必然性,阐述了空位的特殊性以及对材料性能可能产生的影响.通过平均有效离子半径方法,结合容忍因子存在极值的特点,计算出 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 双钙钛矿中Sr空位的最大值为0.2836.

考虑到化合价守恒导致的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子含量不可能为负值后, $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 双钙钛矿中Sr空位的最大值修正为0.25.此外,阐述了Sr空位对磁性能调控的潜在应用价值.

## 参考文献

- Podobedov V B, Weber A, Romero D B, et al. Effect of structural and magnetic transitions in  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) single crystals in Raman scattering. *Physical Review B*, 1998, 58(1): 43
- S. Saha and T. P. Sinha, Dielectric relaxation in  $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ . *J. Appl. Phys.*, 2006, 99, 014109
- Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in  $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 192905
- Ji D H, Wang S L, Ge X Z, et al. The maximum predicted content of cation vacancies in inorganic and organic-inorganic perovskites: the role of the tolerance factor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(26): 17 121 ~ 17 127

(下转第129页)

## 4 顺生成 逆思维

现实生活中,我们往往都是先知道事件的结果,但事件发生的原因往往需要我们去深入研究.其实这就是逆向思维.“顺生成、逆思维”就是已知物理事件的结果,设问物理事件发生的成因.这样创编出的题目新颖,也能很好地培养学生的推理能力.

【例4】如图6所示,将小物块置于桌面上的边长为 $2d$ 的薄板的正中央上,薄板底边刚好与桌面边缘重合.已知物块和薄板的质量分别为 $2m$ 和 $m$ ,物块与薄板及桌面间的动摩擦因数均为 $\mu$ .现用水平向右的拉力 $F=7\mu mg$ 将纸板迅速抽出,物块恰没掉下桌面,求薄板与桌面间的动摩擦因数.

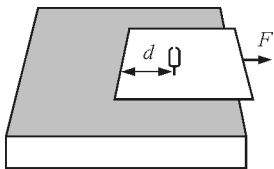


图6 例4题图

解析:物块与薄板及桌面间的加速度 $a$ 大小相等,设加速后的末速度为 $v$ ,所用时间为 $t$ ,则有

$$2\mu mg = 2ma \quad v = at$$

则有

$$\frac{v^2}{2\mu g} + \frac{v^2}{2\mu g} = d$$

解得

$$v = \sqrt{\mu g d}$$

时间

$$t = \frac{v}{\mu g} = \frac{\sqrt{\mu g d}}{\mu g}$$

设薄板与桌面间的动摩擦因数为 $\mu'$ ,薄板的加速度为 $a'$ ,有

$$F - 2\mu mg - 3\mu' mg = ma'$$

物块离开薄板的相对距离为 $d$ ,由

$$\frac{1}{2}a't^2 - \frac{v^2}{2\mu g} = d$$

解得

$$\mu' = \frac{2}{3}\mu$$

(上接第123页)

## Investigation of the Maximum Content of Sr Vacancy in Double Perovskites $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

Wu Qing Ji Denghui

(Liupanshui Normal University, Couege of Physics and Information Engineering, Liupanshui, Guizhou 553004;  
The Key Laboratory of Opt - electrical Information Technology of Liupanshui City, Liupanshui, Guizhou 553004)

**Abstract:** Based on the the effective ionic radius calculated by the weighted averages method, the maximum content of Sr vacancy in double perovskites  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  were obtained by two methods including the tolerance factor extremum method and the balancing valences method. The results indicated that the maximum content of Sr vacancy in double perovskites  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  obtained by the tolerant factor extremum method was 0.283 6, but the value correct by the balancing valences method was 0.25, the maximum content of Sr vacancy helps us to understand the maximum degree of physical properties controlled by Sr vacancies.

**Key words:**  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ; the maximum content of vacancy; the tolerance factor; the balancing valences