

## Толеранс-фактор для гексагональных структур типа $RMnO_3$

*А.Г. Рудская, А.В. Шевчук, М.Ф. Куприянов*

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

**Аннотация:** Для гексагональных структур  $RMnO_3$ , где  $R$  – редкоземельные ионы Er, Tm, Yb, Lu и Y введен анизотропный относительный толеранс-фактор  $t_x/t_z$ . Установлена корреляция  $t_x/t_z$  с изменениями спонтанной поляризации (деформации) от температуры и давления, с изменениями параметров решетки от радиусов ионов  $R$  и с концентрационными изменениями структурных параметров твердых растворов типа  $R_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A$  – Ca, La). Показано, что увеличению температуры Нееля  $T_N$  соответствует уменьшение  $t_x/t_z$ , при увеличении внешнего давления  $t_x/t_z$  – увеличивается, температурным фазовым переходам в составах  $RMnO_3$  и при концентрационных фазовых переходах  $Y_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A$  – Ca, La) соответствуют резкие изменения  $t_x/t_z$ .

**Ключевые слова:** толеранс-фактор, гексагональная структура  $ABO_3$ , химический состав, температура, давление, твердый раствор.

### Введение

С начала XX века в кристаллографии регулярно обсуждаются вопросы характеристики структур и их трансформаций под влиянием различных факторов [1]. Для характеристики кислородно-октаэдрических структур, начиная со структуры типа перовскита с общей формулой  $ABO_3$ , исследователи использовали толеранс-факторы  $t$ , соответствующие структурам типа ильменита [2], шпинели  $AB_2O_4$  [3, 4], пироклора  $A_2B_2O_7$  [5] и др., определяемые по ионным радиусам катионов и анионов. В ряде случаев установлены взаимосвязи между величинами толеранс-факторов и физическими свойствами.

Ранее [6] были изучены особенности формирования структуры  $LaMnO_3$ , которую принято характеризовать толеранс-фактором

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Особое место среди соединений с общей формулой  $ABO_3$  занимают гексагонального типа структуры. В частности,  $YMnO_3$ , в зависимости от условий приготовления может иметь либо структуру типа перовскита, либо гексагональную структуру. Другие соединения  $RMnO_3$  ( $R$  – Dy, Ho, Er, Tm,

Yb, Lu, Sc) и многочисленные твердые растворы на основе  $YMnO_3$  проявляют свойства, характерные для мультиферроиков, и поэтому исследования их изменений в зависимости от режимов приготовления, состава, температуры и давления представляют значительный интерес. Для описания изменений структур гексагональных фаз в зависимости от тех или других факторов необходим универсальный параметр, описывающий структуры этих фаз.

### Толеранс-фактор и его применение для описания структурных изменений $YMnO_3$

Для характеристики наблюдаемых изменений структуры гексагональных фаз  $YMnO_3$  мы вводим относительный толеранс-фактор  $t_x/t_z$ , в котором  $t_x$  и  $t_z$  – толеранс-факторы вдоль осей  $x$  и  $z$  гексагональных структур, выраженные через радиусы ионов типа  $A$  и  $B$  ( $r_A$ ,  $r_B$ ):

$$t_x = \frac{2(2r_{Mn} + r_O)}{\sqrt{3}(r_Y + r_O)}; \quad t_z = \frac{r_{Mn} + r_O + \Delta}{r_Y + r_O}. \text{ Легко видеть, что отношение } t_x/t_z \text{ зависит}$$

только от ионных радиусов кислорода ( $r_O$ ) и марганца ( $r_{Mn}$ ):

$$\frac{t_x}{t_z} = \frac{2(2r_{Mn} + r_O)}{\sqrt{3}(r_{Mn} + r_O + \Delta)}, \text{ и от величины } \Delta = \frac{c_H}{4} - (r_{Mn} + r_O), \text{ которая зависит от}$$

параметра  $c_H$  и от  $r_O$  и  $r_{Mn}$ .  $\Delta$  представляет собой относительное расстояние от плоскостей ионов типа  $R$  до ближайших кислорода вдоль оси  $z$ . (рис. 1,  $a$ ,  $b$ ).

Вводя две компоненты толеранс-фактора  $t_x$  и  $t_z$ , мы учитываем особенность этих гексагональных структур, как одноосных структур.

На рис. 2 приведены зависимости  $t_x/t_z$  и температур Нееля  $T_N$  от температур спекания  $YMnO_3$ . Можно полагать, что с увеличением температур спекания  $YMnO_3$  уменьшается количество дефектов. При этом величины смещений ионов иттрия  $Y$  относительно плоскостей, содержащих ионы кислорода ( $\Delta$ ), увеличиваются, что приводит к увеличению периода решетки  $c_H$ .

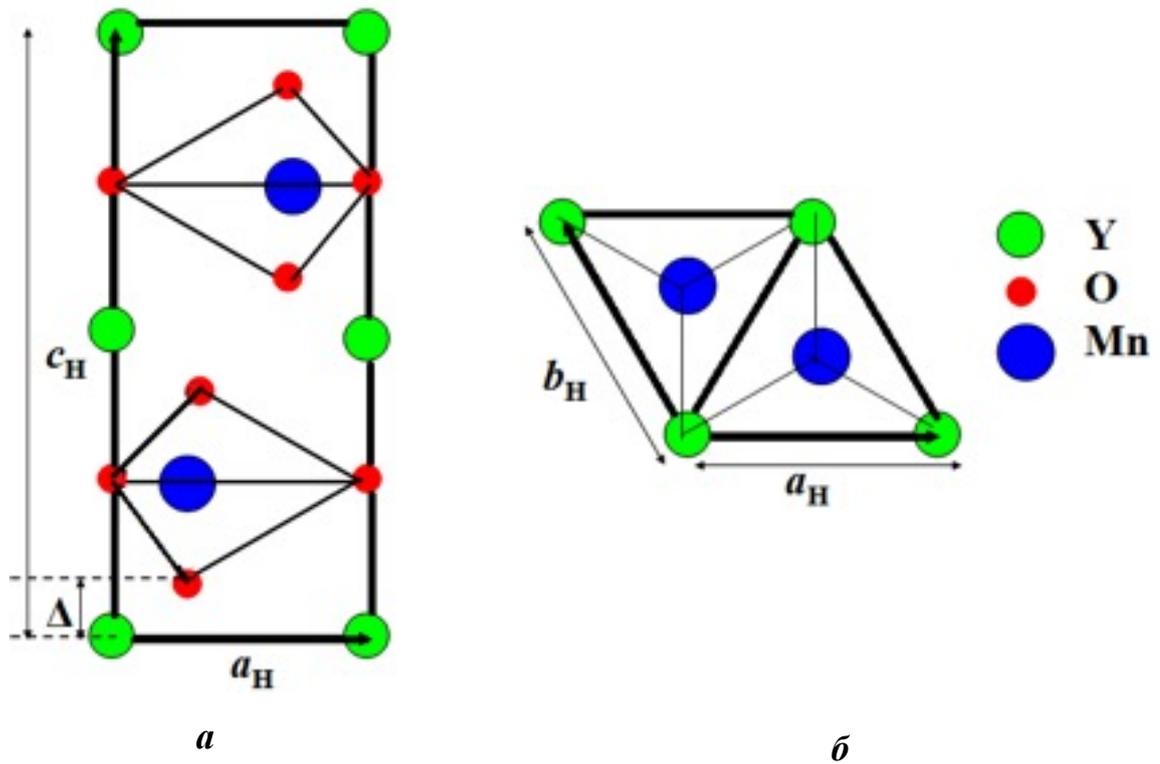


Рис. 1 – Схематическое изображение гексагональной структуры  $YMnO_3$ :

*a* – плоскость  $xz$ , *б* – плоскость  $xy$

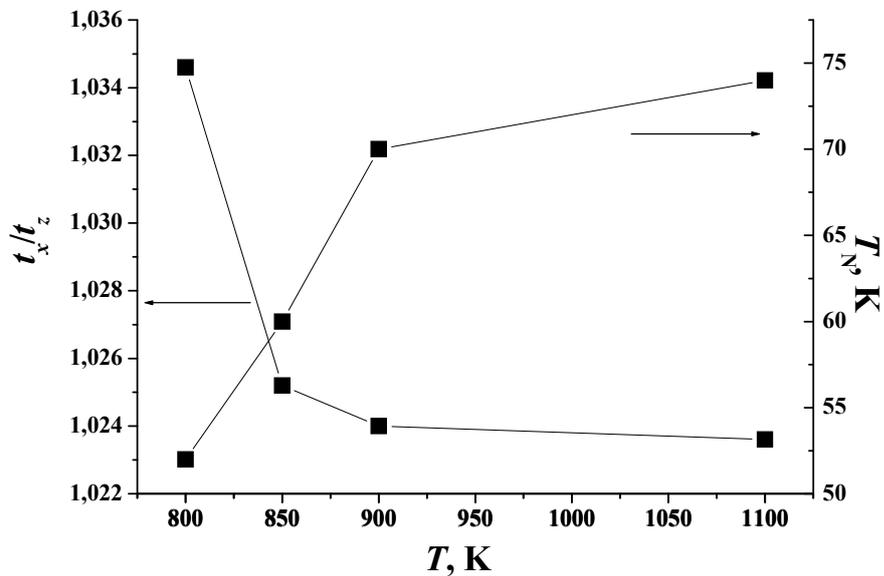


Рис. 2 – Зависимости относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  и температур Нееля  $T_N$  от температур спекания  $YMnO_3$ . Данные о параметрах решетки при разных температурах спекания взяты из [7]

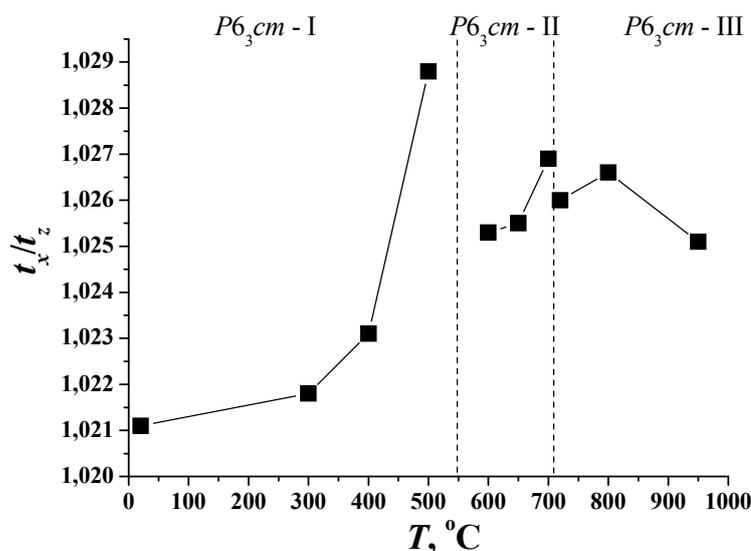


Рис. 3 – Зависимость относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  от температуры  $\text{YMnO}_3$ . Данные о температурных изменениях параметров решетки взяты из [8]

На рис. 3 показана зависимость  $t_x/t_z$  от температуры  $T$  для  $\text{YMnO}_3$ , полученная по данным работы [8]. Увеличение  $t_x/t_z$  с увеличением температуры от комнатной до 500 °C соответствует уменьшению смещений ионов  $Y$  относительно плоскостей, содержащих ионы кислорода, и спонтанной поляризации гексагональной низкотемпературной фазы  $H_{LT-I}$  и ее изоструктурному переходу в гексагональную фазу  $H_{LT-II}$ . В высокотемпературной фазе общая тенденция к уменьшению  $t_x/t_z$  связана с увеличением смещений ионов  $Y$  относительно плоскостей, содержащих ионы кислорода ( $\Delta$ ), и параметра решетки  $c_H$ . Параметр  $c_H$  при температурах  $T < 500$  °C уменьшен за счет поворотов бипирамид  $\text{MnO}_5$ .

Эффект гидростатического давления на структуру  $\text{YMnO}_3$  [9] показан на рис. 4. При увеличении внешнего давления на  $\text{YMnO}_3$ , очевидно, что объем ячейки уменьшается, в том числе за счет уменьшения периода  $c_H$ . Это и отражается в росте  $t_x/t_z$  при увеличении давления.

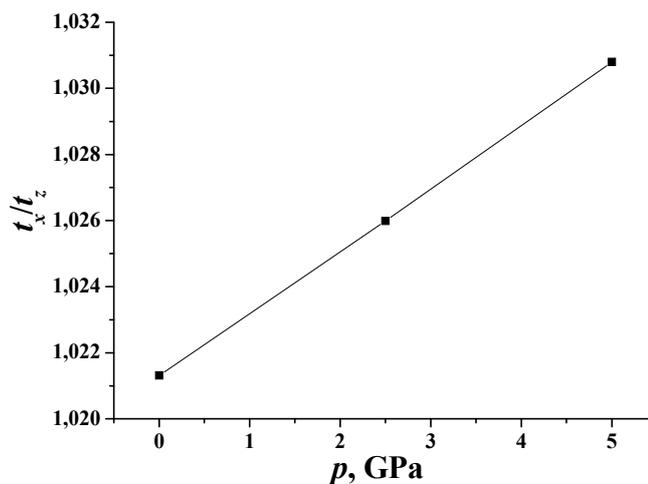


Рис. 4 – Зависимость относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  от давления  $\text{YMnO}_3$ . Данные о параметрах решетки при разных давлениях взяты из [9]  
 Сравнение  $t_x/t_z$  для ряда соединений  $\text{RMnO}_3$  показан на рис. 5.

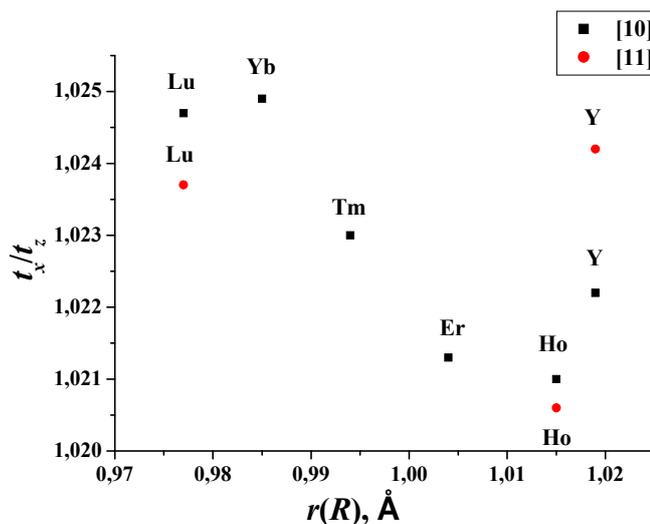


Рис. 5 – Зависимость относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  от радиусов ионов  $R$  в соединениях  $\text{RMnO}_3$  с гексагональной фазой  $P6_3/mmc$  [10, 11]

В многочисленных твердых растворах  $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  при малых концентрациях ионов  $A$  имеют место реконструктивные концентрационные переходы от гексагональных к перовскитовым структурам с увеличением  $x$ . Для составов  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  зависимости  $t_x/t_z$  от  $x$  показаны на рис 6, а [12].

Можно ожидать, что с увеличением концентрации Ca увеличивается концентрация  $Mn^{4+}$ . Это приводит к сильному магнеторезистивному эффекту при определенных концентрациях  $Mn^{4+}$ . По зависимостям намагниченности от температуры в ряде составов  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$  (рис. 6, б) [12] установлены температуры магнитного упорядочения, которые происходят при 30-100 К в зависимости от  $x$ .

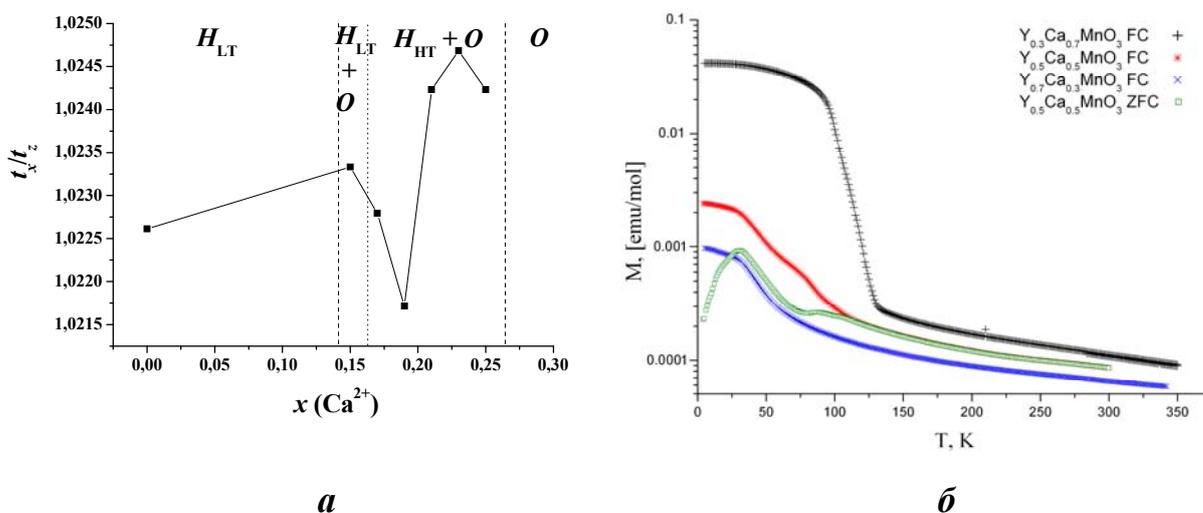


Рис. 6 – а – зависимость относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  от концентрации ионов Ca в твердых растворах  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ ; б – зависимости намагниченности от температуры составов  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$  с  $x = 0.3; 0.5; 0.7$  в поле  $H = 5$  Э и для  $x = 0.5$  – без поля. По данным работы [12]

### Заключение

Анализ изменений  $t_x/t_z$  в зависимости от температур спекания образцов, от температуры нагрева, от давления, от химического состава соединений  $RMnO_3$  и твердых растворов позволил по величинам введенного относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  для гексагональных структур определить:

1) взаимосвязь относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  с температурами спекания керамического  $YMnO_3$ : с увеличением температур спекания

увеличивается спонтанная деформация и температуры Нееля, что связано с уменьшением количества дефектов при увеличении температур спекания;

2) в  $YMnO_3$  при понижении температуры вблизи  $700\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$  происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, связанный со смещениями цепочек  $O\text{--}Mn\text{--}O$  без изменения пространственной группы симметрии  $R\bar{6}_3cm$ . При дальнейшем понижении температуры в области  $550\text{--}450^\circ\text{C}$  происходит другой изоструктурный переход, который характеризуется резким уменьшением относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  за счет увеличения периода решетки  $c_H$ , связанного с увеличением спонтанной поляризации (деформации);

3) с увеличением давления в  $YMnO_3$  относительный толеранс-фактор  $t_x/t_z$  увеличивается за счет уменьшения  $c_H$ ;

4) в ряду  $RMnO_3$ , где  $R$  – редкоземельные элементы  $Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  и  $Y$ , выявлена корреляция между поляризацией в сегнетоэлектрической фазе вдоль оси  $z$  и введенным толеранс-фактором;

5) границы концентрационных переходов между структурами  $R\bar{6}_3cm$  и  $R\bar{6}_3/mmc$  твердых растворов  $Y_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A$  –  $Ca, La$ ): в твердых растворах  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3 - x = 0.17$ ; в твердых растворах  $Y_{1-x}La_xMnO_3 - x = 0.35$ .

С использованием относительного толеранс-фактора  $t_x/t_z$  для гексагональных структур могут выявляться сегнетоэлектрические фазы. Применение геометрических критериев устойчивости структур может быть использовано при создании новых функциональных материалов [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: проектная часть государственного задания – Задание № 3.1246.2014/К (по ЮФУ № 213.01-11/2014-66ПЧ), на оборудовании Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

## Литература

1. Goldschmidt V.M. *Geochemisca Veterlun*; Norske Videnkap: Oslo, 1927. pp. 1-27.
  2. Liu X.Ch., Hong R., Tian Ch. Tolerance factor and the stability discussion of  $ABO_3$ -type ilmenite // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2009. V. 20. pp. 323-327.
  3. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ. 1987. 275 с.
  4. Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. Изд-во РГУ. 1986. 160 с.
  5. Исупов В.А. Геометрические критерии структуры типа пирохлора // *Кристаллография*. 1958. Т.3. Вып. 1. С. 99-100.
  6. Рудская А.Г., Власенко М.П., Чаговец С.В., Назаренко А.В., Тесленко П.Ю., Разумная А.Г., Кофанова Н.Б., Куприянов М.Ф. Методы синтеза  $LaMnO_3$  (ОБЗОР) // *Инженерный вестник Дона*, 2013. №2. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1724/](http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1724/).
  7. Han T.-Ch., Hsu W.-L., Lee W.-D. Grain size-dependent magnetic and electric properties in nanosized  $YMnO_3$  multiferroic ceramics // *Nanoscale Res.Lett*. 2011. V. 6. pp. 201(1-8).
  8. Назаренко А.В., Чалый П.С., Рудская А.Г., Куприянов М.Ф. Структурные трансформации  $YMnO_3$  ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода // *Труды симпозиума «LFPM-2013»*. Ростов-на-Дону, Туапсе. 2013. Т. 2. Вып. 2. С. 30-34.
  9. Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Ли С., Парк Дж.-Г., Глазков В.П., Савенко Б.Н. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры фрустрированного антиферромагнетика  $YMnO_3$  // *Письма в ЖЭТФ*. 2005. Т. 82. Вып. 4. С. 212-216.
  10. Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. Characterization of  $RMnO_3$  ( $R = Sc, Y, Dy-Lu$ ): High-pressure synthesized metastable perovskite and their
-

hexagonal precursor phases // *Materials Chem. and Phys.* 2008. V. 112. pp. 1029-1034.

11. Gao P., Chen Z., Tyson T.A., Wu T., Ahn K.H., Liu Z., Tappero R., Kim S.B., Cheong S.-W. High-pressure structural stability of multiferroic hexagonal  $RMnO_3$  ( $R = Y, Ho, Lu$ ) // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. pp. 224113.

12. Разумная А.Г., Назаренко А.В., Рудская А.Г., Куприянов М.Ф. Концентрационные изменения структур в системе твердых растворов  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$  // *Нано- и микросистемная техника.* 2013. Вып. 8. С. 21-26.

13. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Русакова Е.Б., Чебанова Е.В. Стеклокомпозиты на основе магнитного полупроводника  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  как функциональные материалы // *Инженерный вестник Дона,* 2014. №4. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n4y2014/2605/](http://ivdon.ru/magazine/archive/n4y2014/2605/).

### References

1. Goldschmidt V.M. *Geochemisca Veterlun; Norske Videnkap: Oslo,* 1927. pp. 1-27.

2. Liu X.Ch., Hong R., Tian Ch. Tolerance factor and the stability discussion of  $ABO_3$ -type ilmenite. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2009. T. 20. pp. 323-327.

3. Urusov V.S. *Teoreticheskaya kristallochimiya [Theoretical crystallochemistry].* M.: Izd-vo MGU. 1987. 275 P.

4. Talanov V.M. *Energeticheskaya kristallochimiya mnogopodreshetochnih kristallov [Energy crystallochemistry multisublattice crystals].* Izdatelstvo RGU. 1986. 160 p.

5. Isupov V.A. Geometricheskie kriterii strukturi tipa pirohlora. *Kristallografia.* 1958. T. 3. Vip. 1. Pp. 99-100.

6. Rudskaya A.G., Vlasenko M.P., Chagovets S.V., Nazarenko A.V., Teslenko P.Yu., Razumnaya A.G., Kofanova N.B., Kupriyanov M.F. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013. №2. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1724/](http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1724/).

7. Han T.-Ch., Hsu W.-L., Lee W.-D. Grain size-dependent magnetic and electric properties in nanosized YMnO<sub>3</sub> multiferroic ceramics. Nanoscale Res. Lett. 2011. T. 6. P. 201(1-8).

8. Nazarenko A.V., Chaliy P.S., Rudskaya A.G., Kupriyanov M.F. Strukturnie transformacii YMnO<sub>3</sub> nize temperaturi segnetoelektricheskogo fazovogo perehoda. Trudi simpoziuma «LFPM-2013». Rostov-na-Donu, Tuapse. 2013. T. 2. Vip. 2. Pp. 30-34.

9. Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Li S., Park Dz.-G., Glazkov V.P., Savenko B.N. Pisma v ZETF. 2005. T. 82. Vip. 4. pp. 212-216.

10. Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. Characterization of RMnO<sub>3</sub> (R = Sc, Y, Dy-Lu): High-pressure synthesized metastable perovskite and their hexagonal precursor phases. Materials Chem. and Phys. 2008. T. 112. pp. 1029-1034.

11. Gao P., Chen Z., Tyson T.A., Wu T., Ahn K.H., Liu Z., Tappero R., Kim S.B., Cheong S.-W. High-pressure structural stability of multiferroic hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R = Y, Ho, Lu). Phys. Rev. B. 2011. T. 83. P. 224113.

12. Razumnaya A.G., Nazarenko A.V., Rudskaya A.G., Kupriyanov M.F. Koncentracionnie izmeneniya struktur v sisteme tverdih rastvorov Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. Nano- i mikrosistemnaya tehnika. 2013. Vip. 8. Pp. 21-26.

13. Kabiriv Yu.V., Gavriyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupahina T.I., Rusakova E.B., Chebanova E.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014. №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605/).