

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} . Δ представляет собой относительное расстояние от плоскостей ионов типа R до ближайших кислородов 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 (Δ), увеличиваются, что приводит к увеличению периода решетки c_H .

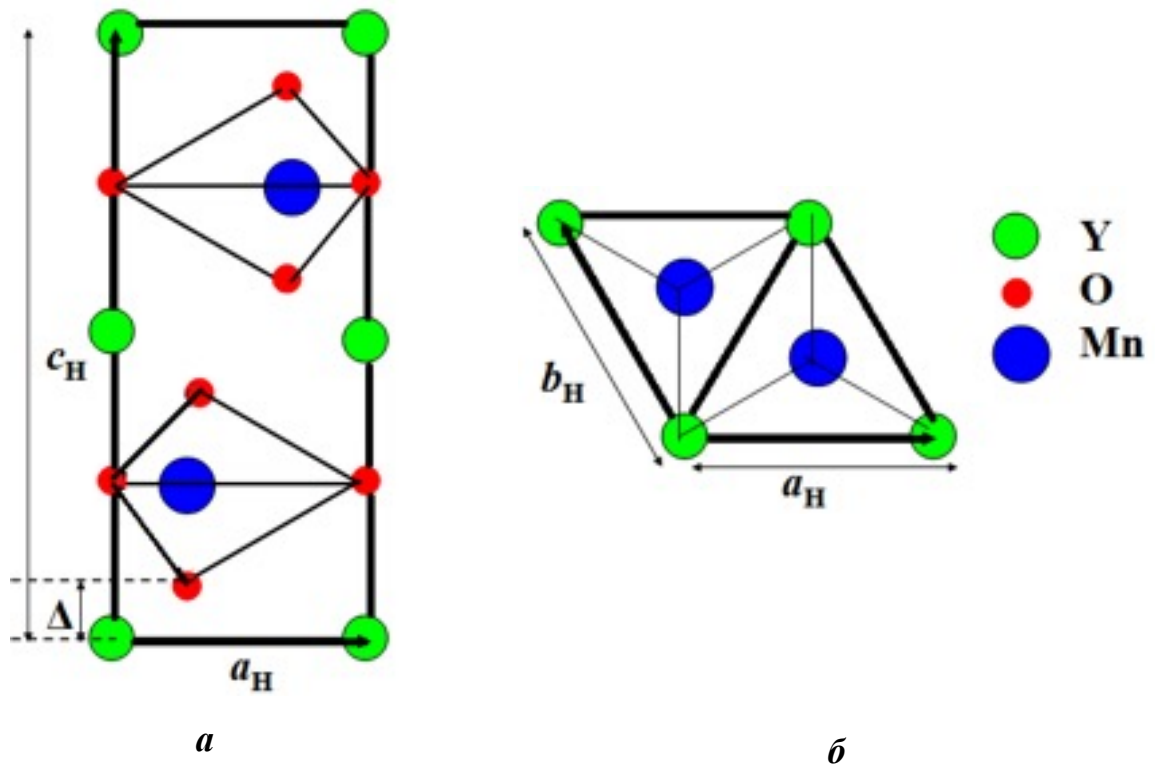


Рис. 1 – Схематическое изображение гексагональной структуры $YMnO_3$:

a – плоскость xz , *б* – плоскость xy

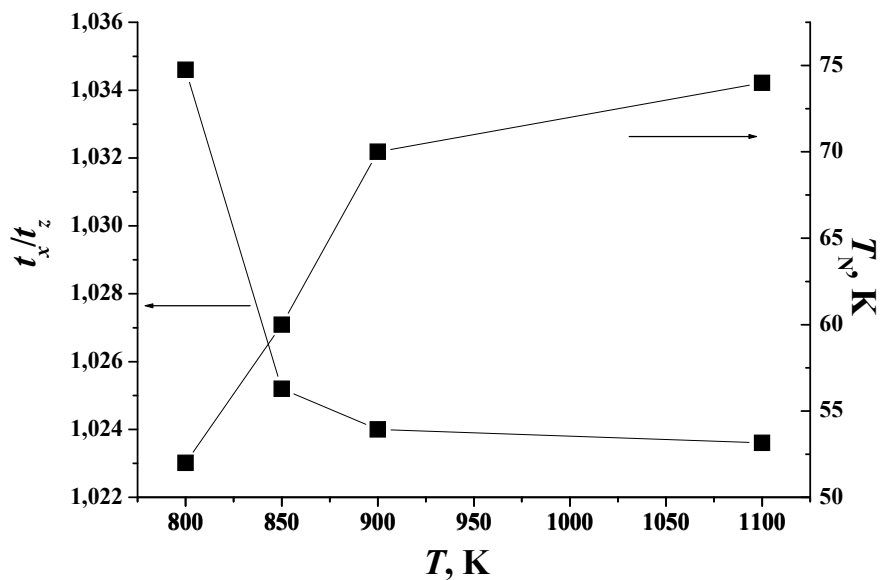


Рис. 2 – Зависимости относительного толеранс-фактора t_x/t_z и температур Нееля T_N от температур спекания $YMnO_3$. Данные о параметрах решетки при разных температурах спекания взяты из [7]

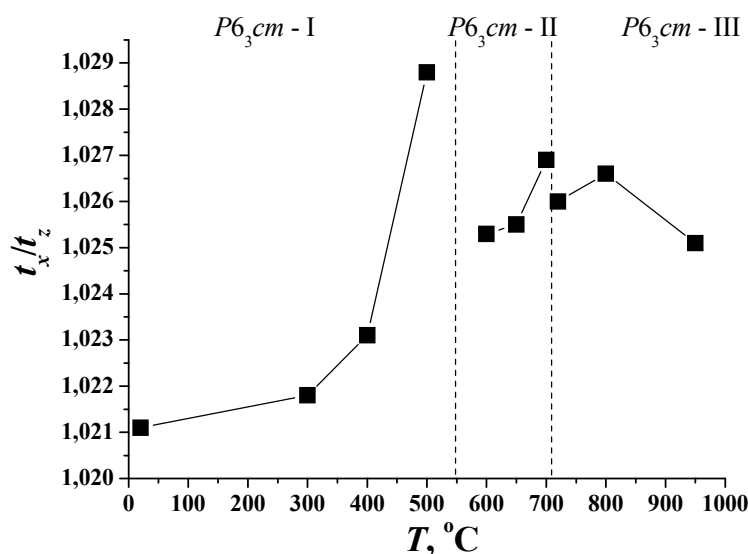


Рис. 3 – Зависимость относительного толеранс-фактора t_x/t_z от температуры YMnO_3 . Данные о температурных изменениях параметров решетки взяты из [8]

На рис. 3 показана зависимость t_x/t_z от температуры T для 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 (Δ), и параметра решетки c_H . Параметр c_H при температурах $T < 500$ °C уменьшен за счет поворотов бипирамид MnO_5 .

Эффект гидростатического давления на структуру YMnO_3 [9] показан на рис. 4. При увеличении внешнего давления на 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.

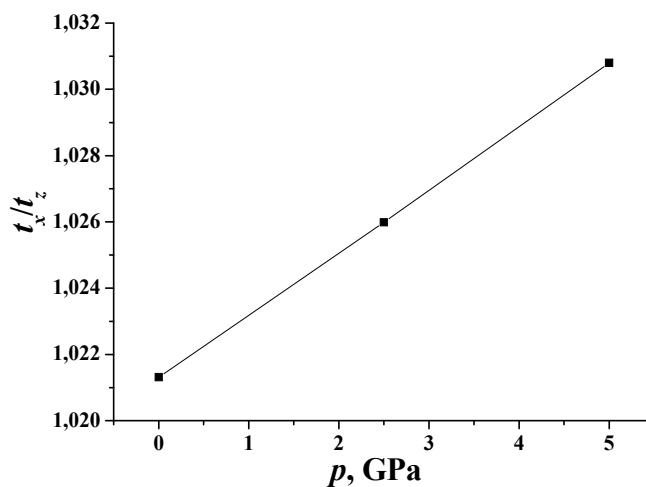


Рис. 4 – Зависимость относительного толеранс-фактора t_x/t_z от давления $YMnO_3$. Данные о параметрах решетки при разных давлениях взяты из [9]
 Сравнение t_x/t_z для ряда соединений $RMnO_3$ показан на рис. 5.

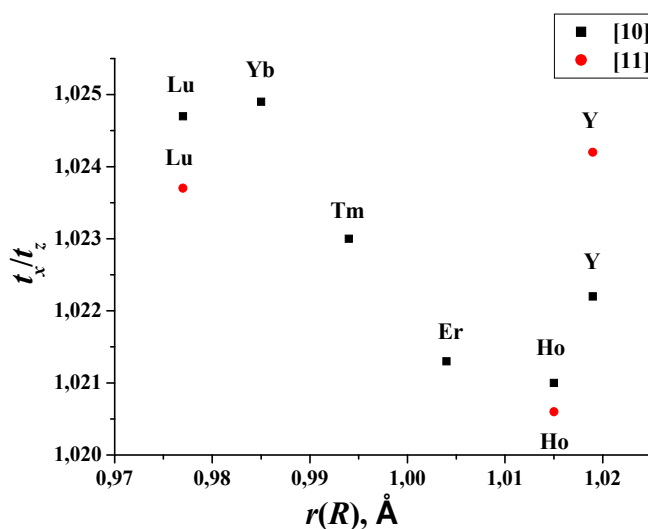


Рис. 5 – Зависимость относительного толеранс-фактора t_x/t_z от радиусов ионов R в соединениях $RMnO_3$ с гексагональной фазой $P6_3/mmc$ [10, 11]

В многочисленных твердых растворах $Y_{1-x}A_xMnO_3$ при малых концентрациях ионов A имеют место реконструктивные концентрационные переходы от гексагональных к перовскитовым структурам с увеличением x . Для составов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ 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 .

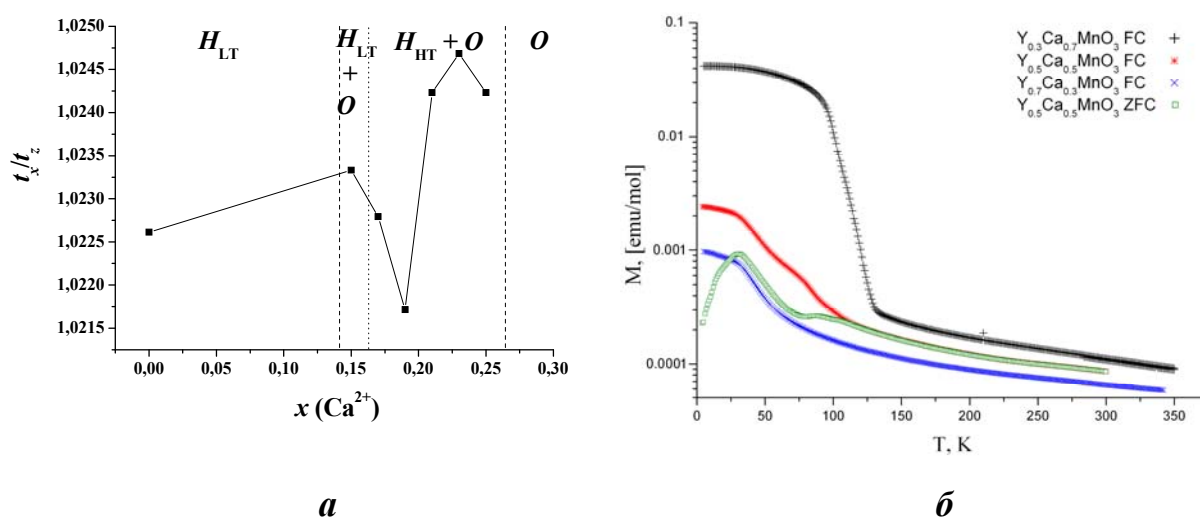


Рис. 6 – а – зависимость относительного толеранс-фактора t_x/t_z от концентрации ионов Ca в твердых растворах $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$; б – зависимости намагниченности от температуры составов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x = 0.3; 0.5; 0.7$ в поле $H = 5$ Э и для $x = 0.5$ – без поля. По данным работы [12]

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 $R6_3cm$. 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 $R6_3cm$ и $R6_3/mmc$ 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/.
 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/.

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/.

7. Han T.-Ch., Hsu W.-L., Lee W.-D. Grain size-dependent magnetic and electric properties in nanosized YMnO₃ 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 YMnO₃ 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 RMnO₃ (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 RMnO₃ (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_{1-x}Ca_xMnO₃. 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/.