

Толеранс-фактор для соединений класса хантитов

© М.С. Молокеев^{1,2}, С.О. Кузнецов¹

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: msmolokeev@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 июня 2020 г.

В окончательной редакции 3 июня 2020 г.

Принята к публикации 26 июня 2020 г.

Проведен анализ 85 соединений со структурой типа хантита $RM_3(BO_3)_4$, где R = редкоземельный элемент ($Y, La-Lu$), $M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga$. Анализ структур позволил выявить критические смещения атомов при фазовом переходе $R32 \leftrightarrow P3_121$, и установить, как этими критическими смещениями можно управлять посредством вариации ионных радиусов. В итоге выведен толеранс-фактор и его пороговое значение, ниже которого структура стабильна в фазе $R32$, а выше — в искаженной фазе $P3_121$. Формула апробирована на более 30 соединениях типа хантита и дала хорошее согласие. Поэтому ее можно с уверенностью применять для прогноза новых соединений. На данный момент толеранс-фактор позволил выявить закономерности в хантитизации, которые ранее были неизвестны.

Ключевые слова: хантиты, толеранс-фактор, фазовый переход, стабильность структуры, кристаллическая структура.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50108.120

1. Введение

В последние десятилетия кристаллы бората представляют большой интерес благодаря широкому разнообразию структур [1]. Бораты оптически прозрачны в широком спектральном диапазоне, обладают хорошей химической и механической стабильностью. Бораты со структурой хантита (хантит — $CaMg_3(CO_3)_4$, пространственная группа $R32$) представляют значительный интерес из-за ценных магнитоэлектрических [2,3] и спектроскопических [4–6] свойств, перспективных для технических применений. Общая формула хантитоподобных боратов: $RM_3(BO_3)_4$, где R = редкоземельный элемент ($Y, La-Lu$), $M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga$.

Тип кристаллической структуры $RM_3(BO_3)_4$ зависит от химического состава и условий кристаллизации (таблица). В каждой структуре выделяют три типа координационных полиэдров: тригональные призмы RO_6 , октаэдры MO_6 и полиэдры BO_3 в форме треугольников. В наиболее распространенной фазе с симметрией $R32$ существует один RO_6 , один MO_6 и два BO_3 в независимой части ячейки (рис. 1). Помимо $R32$ фазы существуют упоминания о тригональных $P3_121$, $P3_121$ и моноклинных фазах $C2/c$, Cc , $C2$. Однако для хантитов до сих пор не предложена количественная мера, позволяющая оценить формирование той или иной фазы, и делать быстрый прогноз симметрии. Обычно такое мерой является толеранс-фактор — показатель стабильности и искажения кристаллических структур [7]. Первоначально он использовался только для описания структуры перовскита [8], но теперь, например, факторы

толерантности также используются для ильменита [9], гранатов [10], пирохлоров [11] и халькогенидов с общей формулой $ABCX_3$ [12].

В настоящей работе нами предложен толеранс-фактор для определения стабильности фазы $R32$ хантитоподобных кристаллов, а также его пороговое значение, при котором происходит переход в $P3_121$ -фазу. Выведенная формула может быть использована для прогноза симметрии фазы, а, следовательно, и некоторых свойств вещества, используя информацию только о предполагаемой химической формуле.

2. Методика

Для выявления закономерностей образования различных фаз хантитов было решено собрать информацию

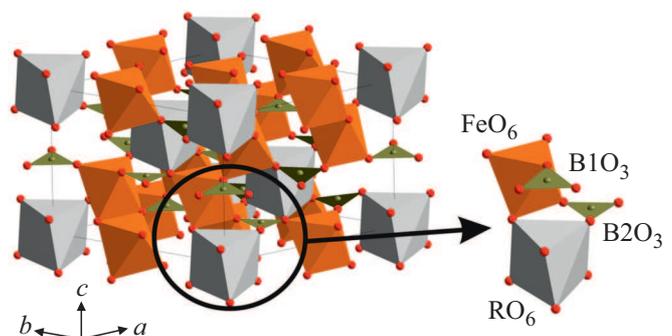


Рис. 1. Кристаллическая структура $RM_3(BO_3)_4$ в фазе $R32$. Независимая часть ячейки выделена кругом.

Список основных соединений хантитов с общей химической формулой $LnM(BO_3)_4$ из баз данных COD и ICSD. (Сортировка соединений выполнена по увеличению толеранс-фактора (t -фактор) и выполнена группировка по пространственным группам)

Пространственная группа	Ln	M	$IR Ln$ (Å)	$IR Me$ (Å)	t -фактор
$R32$	Nd	Al	1.109	0.535	1.603
$R32$	Eu	Al	1.066	0.535	1.633
$R32$	Gd	Al	1.053	0.535	1.642
$R32$	La	Fe	1.160	0.645	1.644
$R32$	Nd	Ga	1.109	0.620	1.663
$R32$	Y	Al	1.019	0.535	1.666
$R32$	Ho	Al	1.015	0.535	1.669
$R32$	Er	Al	1.004	0.535	1.677
$R32$	Nd	Fe	1.109	0.645	1.680
$R32$	Tm	Al	0.994	0.535	1.684
$R32$	Eu	Cr	1.066	0.615	1.689
$R32$	Yb	Al	0.985	0.535	1.690
$R32$	$Y_{0.5}Bi_{0.5}$	Fe	1.095	0.645	1.690
$R32$	Gd	Cr	1.053	0.615	1.699
$R32$	Sm	Fe	1.079	0.645	1.701
$R32$	La	Sc	1.160	0.745	1.715
$R32$	Gd	Fe	1.053	0.645	1.720
$R32$	Ce	Sc	1.143	0.745	1.727
$R32$	Tb	Fe	1.040	0.645	1.729
$R32$	Er	Cr	1.004	0.615	1.733
$R32$	Er	Fe	1.004	0.645	1.754
$P3_121$	$Y_{0.94}Bi_{0.06}$	Fe	1.028	0.645	1.737
$P3_121$	Dy	Fe	1.027	0.645	1.738
$P3_121$	$Ho_{0.963}Bi_{0.037}$	Fe	1.021	0.645	1.742
$P3_121$	Nd	Sc	1.109	0.745	1.751

о всевозможных их структурах из баз данных COD (<http://www.crystallography.net/cod/>) и ICSD. Было найдено порядка 85 структур при разных температурах синтеза и съемки. Грубо все фазы можно классифицировать на тригональные: $R32$; $P3_121$; $P321$ и моноклинные: $C2/c$; Cc ; $C2$. Моноклинные фазы существенно отличаются от тригональных своей структурой и свойствами [13], и они в настоящей работе не рассматривались. Недавние исследования [14] показали, что фаза $P321$, наблюдаемая ранее в $NdSc_3(BO_3)_4$, является, скорее всего, ошибочной и для нее выбрана более корректная модель $P3_121$. Именно поэтому наибольший интерес представили фазы $R32$ и $P3_121$, поскольку им принадлежит большинство депонированных структур. Кроме того, стоит отметить, что возможен фазовый переход $R32 \leftrightarrow P3_121$ как по температуре, так и по составу, что публиковалось ранее [15–18], поэтому вызывает наибольший интерес по выводу толеранс фактора именно для этих фаз. Используемые в настоящей работе тригональные фазы $R32$ и $P3_121$ (таблица), были исследованы при нормальных условиях. Температурные изменения симметрии мы в настоящей работе не рассматривали, поскольку толеранс-фактор подразумевает влияние лишь геометрических характеристик на симметрию, и нашей целью было выявление закономерностей лишь от состава

ва $RM_3(BO_3)_4$. Стоит отметить, что зависимость температуры фазового перехода $R32 \leftrightarrow P3_121$ от ионных радиусов уже ранее исследовалось [15] и сделан вывод о линейной зависимости $T = A \cdot IR(R) + B$, где A , B — коэффициенты, $IR(R)$ — ионный радиус редкоземельного элемента (Y , La – Lu), что частично подтверждено в работе [16].

Для того чтобы установить закономерности преобразования $R32$ в $P3_121$ было выполнено тщательное сравнение структур $TbFe_3(BO_3)_4$ в фазах $R32$ (300 К) и $P3_121$ (2 К) [18], при помощи программы ISODISTORT [19]. Обнаружено, что при фазовом переходе борный треугольник $B1O_3$ и призма TbO_6 не претерпевают особых изменений. Однако треугольник $B2O_3$ расщепляется на две позиции: $B2O_3$ и $B3O_3$, и октаэдр FeO_6 тоже расщепляется на две позиции: $Fe1O_6$ и $Fe2O_6$. Согласно анализу мод искажений в ISODISTORT, наибольшее смещение в структуре испытывает атом $O2$, принадлежащий борному треугольнику $B2O_3$ (рис. 2). Именно это критическое смещение приводит к изменению симметрии.

Атом $O2$ находится в полости, ограниченной атомами $Fe2-O2-B2-O7-Tb-O3-B2-O7-Tb-O4$ (рис. 2). Сделано предположение, что размер этой полости в направлении наибольшего смещения атома $O2$ (рис. 2)

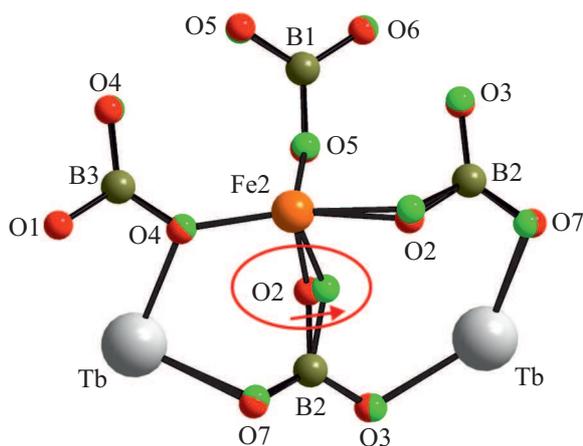


Рис. 2. Изменение структуры $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при фазовом переходе из $R32$ (300 К) в $P3_121$ (2 К). Кругом отмечен атом O_2 , испытывающий наибольшее смещение при фазовом переходе. Направление смещения при охлаждении показано стрелкой.

должен влиять на стабильность фазы $R32$. Если полость небольшая, то атому O_2 сложно перемещаться, в результате не происходит критического смещения и смены фазы в $P3_121$, т.е. фаза остается $R32$. Если же полость большая, то атом O_2 легко смещается в направлении стрелки и фаза перестает быть $R32$, и переходит в $P3_121$.

Было решено вычислить размер этой полости исходя из информации об ионных радиусах ионов, составляю-

щих структуру. Из рис. 3 видно, что эта полость равна разности между длиной верхнего ряда ионов

$$L1 = IR(\text{B}) + 2 \times IR(\text{O}) + 2 \times IR(\text{M}) + IR(\text{O}) + IR(\text{B}) \quad (1)$$

и двумя ионными радиусами иона R : $2 \times L2 = 2 \times IR(R)$. Отношение разности $L1 - 2 \times L2$ к размеру иона кислорода $L3 = 2 \times IR(\text{O})$ и является толеранс-фактором, определяющим симметрию фазы хантита для любого состава

$$t = \frac{L1 - 2 \times L2}{L3}. \quad (2)$$

Подставив уравнение (1) в (2) и, сделав упрощения, получим

$$t = \frac{IR(\text{B} + 2 \times IR(\text{O}) + IR(\text{M}) - IR(\text{R}))}{IR(\text{O})}, \quad (3)$$

где $IR(\text{O}) = IR(\text{O}^{2-}, \text{CN} = 6) = 1.42 \text{ \AA}$ — ионный радиус иона кислорода, $IR(\text{B}) = IR(\text{B}^{+3}, \text{CN} = 3) = 0.01 \text{ \AA}$ — ионный радиус иона бора, $IR(\text{M}) = IR(\text{M}^{3+}, \text{CN} = 6) = 0.6 - 0.75 (\text{ \AA})$ — ионный радиус иона металла, $IR(\text{R}) = IR(\text{Ln}^{3+}, \text{CN} = 8) = 0.8 - 1.7 (\text{ \AA})$ — ионный радиус иона редкоземельного элемента, CN — означает координационное число для конкретного иона. Для ионов редкоземельных элементов R в настоящей работе используется координационное число $\text{CN} = 8$, вследствие того, что помимо 6 ближайших атомов кислорода с расстоянием $d(\text{Ln}-\text{O}) \sim 2.4 \text{ \AA}$, существует еще два атома

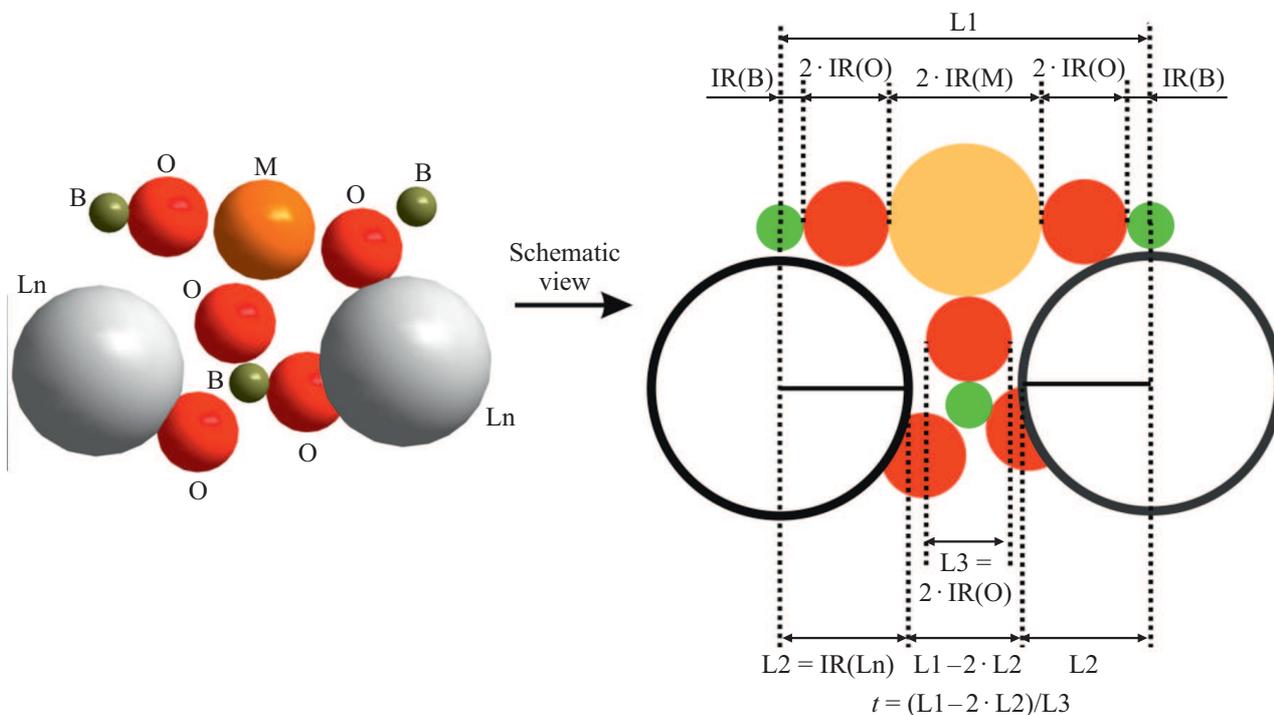


Рис. 3. Координационное окружение борного треугольника BO_3 в $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ — (a). Ионы R^{3+} , M^{3+} , B^{3+} , O^{2-} — представлены сферами с радиусами близкими к ионным радиусам. (b) — характерные размеры ионов и основные длины, из которых впоследствии вычисляется толеранс-фактор t .

кислорода с расстоянием $d(\text{Ln}-\text{O}) \sim 2.8 \text{ \AA}$. В результате форма полиэдра является двухшапочной тригональной призмой. Значения ионных радиусов используются по Шеннону [20].

3. Результаты

Для всех исследуемых соединений была вычислен толеранс фактор по формуле (3) и вещества отсортированы в таблице по этому значению t , от минимального значения к максимальному. Такая сортировка разбила группы тригональных фаз на два подкласса, с пограничным значением толеранс фактора $t_0 = 1.737$. Значения факторов меньше этого числа, приводит к фазе $R32$. Значения больше этого числа, приводит к фазе $P3_121$, за исключением соединения $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R32$), которое имеет аномально большое значение фактора 1.754. Эта точка (рис. 4) может являться случайным выбросом, и, либо химический состав у этого кристалла другой, либо фаза на самом деле $P3_121$, а не $R32$. Большинство же соединений очень хорошо разделилось на два подкласса, и можно считать, что формула толеранс фактора, действительно содержит информацию об области стабильности $R32$ -фазы.

Анализ формулы (3) вскрывает существующую разницу между вкладами ионов M и R в стабильность $R32$ -фазы $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ соединений. Во-первых, увеличение ионного радиуса R уменьшает толеранс фактор, и приводит к фазе $R32$, а увеличение ионного радиуса M , наоборот, повышает вероятность реализации искаженной фазы $P3_121$. Во-вторых, $IR(M)$ и $IR(R)$, имеют разные диапазоны значений: $IR(M)$ находится в пределах $0.6-0.75 \text{ (\AA)}$, а ионный радиус всех возможных R ионов

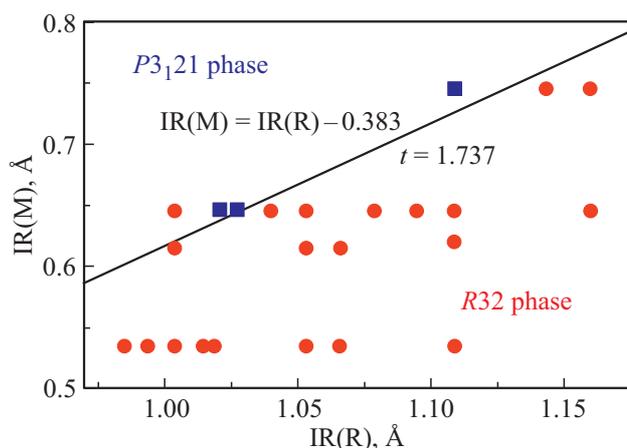


Рис. 4. Диаграмма распределения фаз $R32$ (круги) и $P3_121$ (квадраты) известных соединений $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ по ионным радиусам $IR(M)$ и $IR(R)$. Наклонная линия характеризует пограничные соединения, у которых толеранс фактор равен $t = 1.737$. Все соединения ниже этой линии имеют $R32$ -фазу, а выше — $P3_121$. Только один круг находится не в своей зоне, что может являться выбросом.

находится в пределах $0.8-1.25 \text{ (\AA)}$ (таблица). Из этого следует то, что ион R имеет больший вклад в толеранс фактор t , и большее влияние на стабильность фазы $R32$.

Используя эти знания можно сразу предсказать, что соединения с $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$ будут, вероятнее всего, в $R32$ -фазе, поскольку при любых известных M толеранс фактор будет меньше значения 1.737. В этом легко убедиться рассчитав толеранс фактор для некоторых соединений, которые еще не были получены в реальных экспериментах. Например, рассмотрим соединения с химическим составом $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{LaAl}_3(\text{BO}_3)_4$, и используем ионные радиусы $IR(\text{Pr}) = 1.126 \text{ \AA}$, $IR(\text{Fe}) = 0.645 \text{ \AA}$ и $IR(\text{La}) = 1.16 \text{ \AA}$, $IR(\text{Al}) = 0.535 \text{ \AA}$. В результате получим $t(\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4) = 1.668$ и $t(\text{LaAl}_3(\text{BO}_3)_4) = 1.567$, что гораздо меньше пограничного значения $t_0 = 1.737$ и скорее всего эти соединения будут существовать при нормальных условиях в фазе $R32$. Стоит отметить, что для самого хантита $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ($IR(\text{Ca}) = 1.12 \text{ \AA}$, $IR(\text{Mg}) = 0.72 \text{ \AA}$, $IR(\text{C}) = -0.08 \text{ \AA}$, $IR(\text{O}) = 1.42 \text{ \AA}$) толеранс-фактор равен $t = 1.662$, поэтому хантит должен существовать в фазе $R32$, что на самом деле так. Поэтому формула вероятнее всего применима не только к боратам, но и другим соединениям с другим составом.

4. Заключение

В настоящий момент открыто большое количество хантитов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$, но до сих пор не было четкого понимания механизма стабилизации $R32$ -фазы, а также процессов, которые ведут к искажению структуры. В работе было установлено, что поворот лишь одного борного треугольника BO_3 из двух, и как следствие, смещения одного атома кислорода, является наиболее критичным и приводит к фазовому переходу $R32 \leftrightarrow P3_121$. Понимание этого, позволило вывести формулу для толеранс фактора $t = \frac{IR(B + 2 \times IR(O) + IR(M) - IR(R))}{IR(O)}$, что является значимым вкладом в дальнейшее изучение и предсказание структур класса хантитов.

Были рассчитаны значения толеранс фактора для уже существующих соединений класса хантита, и установлено, что значение $t_0 = 1.737$ является пограничным. Все толеранс-факторы, которые будут превышать данный порог значения, будут соответствовать фазе $P3_121$. Все значения толеранс-фактора меньше 1.737 формируют область стабильности $R32$ -фазы.

Из формулы для толеранс фактора установлено, что чем больше значение ионного радиуса редкоземельного элемента R и меньше значение ионного радиуса металла M , тем более вероятна фаза $R32$. И наоборот: чем меньше ионный радиус R и больше M , тем больше вероятность существования искаженной фазы $P3_121$ при нормальных условиях.

Прогноз t -фактора хорошо описывает расслоение фаз соединений по симметриям, в чем можно убедиться из

таблица и рис. 1. Поэтому можно с уверенностью применять данную формулу для прогноза новых соединений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers. *Solid State Commun.* **114**, 21 (2000).
- [2] J.A. Campá, C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruíz-Valero. *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
- [3] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. *Phys. Rev. B* **83**, 180417 (2011).
- [4] J.-P. Meyn, T. Jensen, G. Huber. *IEEE J. Quantum Electron.* **30**, 913 (1994).
- [5] I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck, C. Görrler-Walrand. *J. Alloys Compd.* **274**, 157 (1998).
- [6] D.A. Ikonnikov, A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.L. Temerov, A.S. Krylov, A.F. Bovina, A.S. Aleksandrovsky. *Opt. Mater.* **37**, 257 (2014).
- [7] H. Kronmüller, S. Parkin. *General micromagnetic theory. Handbook of magnetism and advanced magnetic materials 1* (2007). 39 с.
- [8] V.M. Goldschmidt. *Naturwissenschaften* **14**, 477 (1926).
- [9] X. Liu, R. Hong, C. Tian. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20**, 323 (2009).
- [10] Z. Song, D. Zhou, Q. Liu. *Acta Crystallographica C* **75**, 1353 (2019).
- [11] R. Mouta, R.X. Silva, C.W.A. Paschoal. *Acta Crystallographica B* **69**, 439 (2013).
- [12] N.O. Azarapin, A.S. Aleksandrovsky, V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, A.S. Krylov, M.S. Molokeev, Sh. Mukherjee, A.S. Oreshonkov, O.V. Andreev. *J. Alloys Comp.* **832**, 153134 (2020).
- [13] A.S. Oreshonkov, E.M. Roginskii, N.P. Shestakov, I.A. Gudim, V.L. Temerov, I.V. Nemtsev, M.S. Molokeev, S.V. Adichtchev, A.M. Pugachev, Y.G. Denisenko. *Materials* **13**, 545 (2020).
- [14] E.V. Eremin, M.S. Pavlovskiy, I.A. Gudim, V. Temerov, M. Molokeev, N.D. Andryushin, E.V. Bogdanov. *J. Alloys Comp.* **828**, 154355 (2020).
- [15] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
- [16] E. Moshkina, S. Krylova, I. Gudim, M. Molokeev, V. Temerov, M. Pavlovskiy, A. Vtyurin, A. Krylov. *Cryst. Growth Des.* **20**, 1058 (2020).
- [17] M.S. Pavlovskii, N.D. Andryushin. *Phys. Solid State* **61**, 2049 (2019).
- [18] S.A. Klimin, A.B. Kuzmenko, M.A. Kashchenko, M.N. Popova. *Phys. Rev. B* **93**, 054304 (2016).
- [19] H.T. Stokes, D.M. Hatch, B.J. Campbell, D.E. Tanner. *J. Appl. Crystallography* **39**, 607 (2006).
- [20] R.D. Shannon. *Acta cryst. A* **32**, 751 (1976).

Редактор Т.Н. Василевская