

ОСОБЕННОСТИ ИСКАЖЕНИЙ ОКТАЭДРОВ В СТРУКТУРАХ  
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
 $\text{LnMO}_3$

**Скробот В.Н., Романов Д.П. (dprom@mail.ru)**  
Санкт-Петербургское отделение. Институт химии силикатов РАН

FEATURES OF OCTAHEDRA DISTORTIONS IN PEROVSKITE-LIKE  
STRUCTURES OF TRANSITION ELEMENT OXIDES  $\text{LnMO}_3$

**Skrobot V.N., Romanov D.P.**  
Saint Petersburg branch. Institute of Silicate Chemistry RAS

Качественные и количественные взаимосвязи между геометрическими параметрами кристаллических структур и химическим составом минералов и синтетических соединений важны для объяснения и прогноза их свойств. Модельные объекты для таких исследований - оксиды с классическими структурами перовскита. В таких структурах октаэдры соединяются по вершинам в цепочки, простирающиеся в трех направлениях пространства. В настоящей работе рассматриваются оксиды с общей формулой  $\text{LnMO}_3$ , где Ln – редкоземельные элементы, а М главным образом, 3d –элементы. Все перовскитоподобные структуры указанных оксидов, можно подразделить на две группы: 1) Pbnm, ромбические структуры  $\text{LaMO}_3$  (М – Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ru, Rh, Pd, Ga, Lu) 2) R-3c, ромбоэдрические (тригональные) структуры  $\text{LaMO}_3$  (М – Mn, Co, Ni, Cu) 3) P2<sub>1</sub>/n, моноклинные структуры для  $\text{LnNiO}_3$  (Ln - Er, Tm, Yb)

Для указанных структур рассчитаны величины искажений октаэдров  $\text{MO}_6$ . по формуле:  $S, \% = (100/d) [\sum(d_i-d)^2/5]^{1/2}$ , где  $d_i$  – длины связей М-О в октаэдре и

$d$  – среднеарифметическое значение этих длин связей М-О для того же октаэдра[1].

Установлено, что эти значения коррелируют с числом d-электронов, находящихся на внешних электронных оболочках катионов  $\text{M}^{+3}$  и числом наружных электронов у катионов  $\text{Ln}^{+3}$ . При этом наиболее “чувствительны” к изменению химического состава интегральные величины искажения октаэдров  $\text{MO}_6$ .

Для 11 оксидов  $\text{LaMO}_3$  (М – Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ga), максимальное искажение октаэдров  $\text{MO}_6$  наблюдается (рис.1) в ромбической структуре  $\text{LaMnO}_3$ , где катион  $\text{Mn}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^4$  и проявляет сильный эффект Яна-Теллера, что способствует большому искажению октаэдров  $\text{MnO}_6$ .

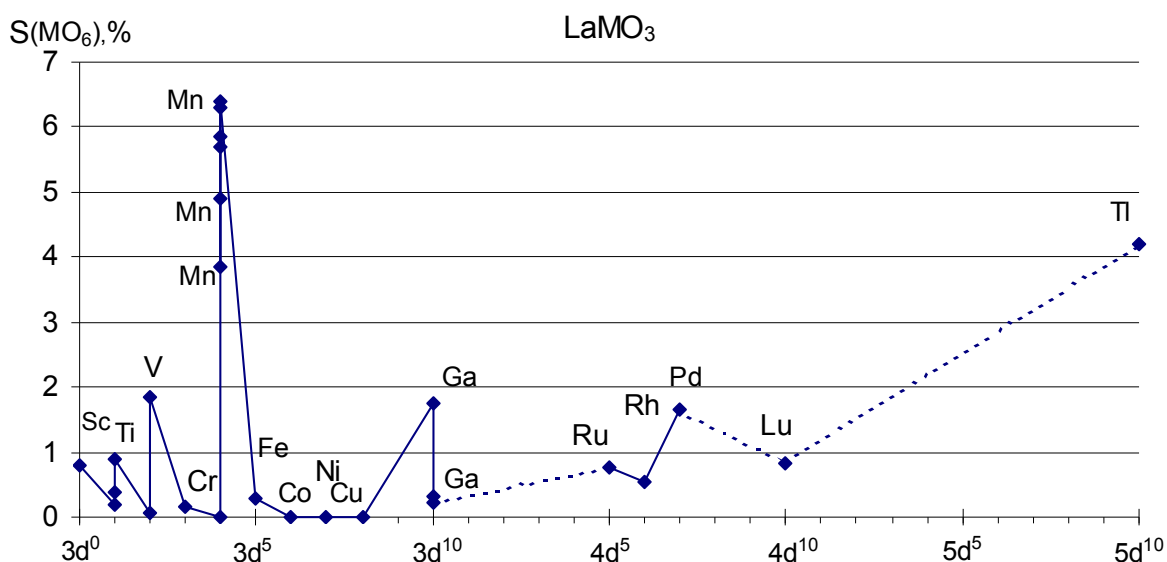


Рис. 1. Степень искажения (S,%) октаэдров MO<sub>6</sub> в структурах типа перовскита LaMO<sub>3</sub> в зависимости от числа внешних d-электронов для катионов M<sup>+3</sup>.

Для оксидов, содержащих Ti, Mn, Ga приведены несколько значений искажений, которые рассчитаны по разным литературным данным. Основная часть структур имеют ромбическую сингонию, rh- ромбоэдрическая симметрия.

Разными экспериментами для ромбических структур LaMnO<sub>3</sub> и ромбических кристаллов LaGaO<sub>3</sub> зафиксированы значительные вариации межатомных расстояний в октаэдрах MnO<sub>6</sub> и GaO<sub>6</sub>. Соответственно, величины деформации октаэдров MnO<sub>6</sub> и GaO<sub>6</sub> изменяются в широких пределах. Значительные искажения октаэдров GaO<sub>6</sub> неожиданны, поскольку катионы Ga<sup>3+</sup> (3d<sup>10</sup>) имеют полностью заполненную электронную d-оболочку. Указанные аномалии для структур LaMnO<sub>3</sub> и LaGaO<sub>3</sub> в ряде случаев, очевидно, обусловлены переменной (смешанной) валентностью Mn и Ga.

Кроме того, рассчитаны величины искажений октаэдров MO<sub>6</sub> в топологически эквивалентных перовскитоподобных структурах для девяти рядов оксидов LnMO<sub>3</sub> (Ln – лантаноиды, M - Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd). Структуры оксидов LnMnO<sub>3</sub> и в этих случаях обнаруживают максимальные величины деформации октаэдров MnO<sub>6</sub> по сравнению с величинами искажений октаэдров в перовскитоподобных структурах других оксидов LnMO<sub>3</sub>. Большие искажения октаэдров MO<sub>6</sub> наблюдаются в структурах LnMnO<sub>3</sub>, где катионы Mn<sup>3+</sup> имеют электронную конфигурацию 3d<sup>4</sup> (рис.2). Эти катионы проявляют эффект Яна-Теллера, который способствует большому искажению октаэдров. Такие искажения вызывают также максимальные разориентирования MnO<sub>6</sub> октаэдров в соответствующей перовскитоподобной структуре, что связано с нормированным соотношением параметров (a/c)\*

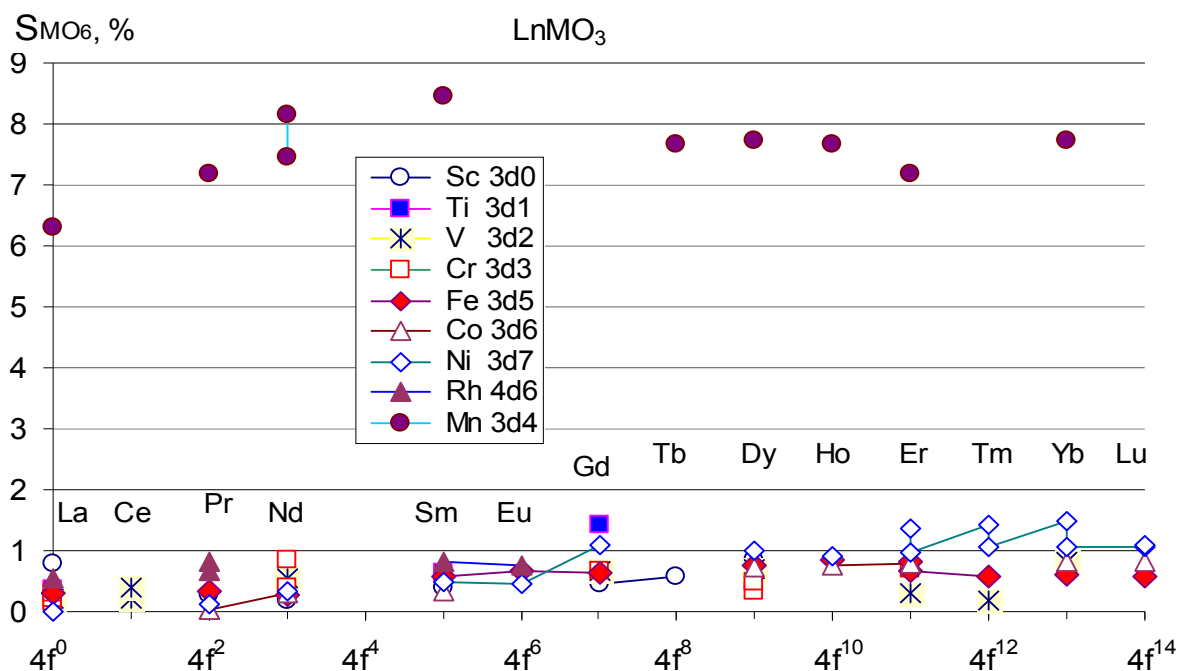


Рис. 2 Степень искажения (S,%) октаэдров MO<sub>6</sub> в перовскитоподобных структурах LnMO<sub>3</sub> в зависимости от числа f-электронов для катионов Ln<sup>+3</sup>.

Величины искажения октаэдров в соответствии с предсказаниями теории кристаллического поля обусловлены главным образом электронным строением d-элементов и кислорода. При этом вариации числа наружных d-электронов у катионов M<sup>+3</sup> гораздо сильнее влияют на искажение октаэдров, чем вариации внешних f-электронов у катионов Ln<sup>+3</sup>. Максимальным искажением характеризуются перовскиты LnMnO<sub>3</sub> для всего редкоземельного ряда.

*Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. Quadratic elongation: A Quantitative measure distortion coordination polyhedra. // Science 1971, v.172, N3983, p.557-570.*