

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 293 И 90 К© 2016 г. Е. С. Смирнова, О. А. Алексеева, А. П. Дудка, И. А. Верин, В. В. Артемов,
Л. Н. Безматерных¹, И. А. Гудим¹, К. В. Фролов, И. С. Любутин*Институт кристаллографии РАН, Москва*¹*Институт физики СО РАН, Красноярск**E-mail: olalex@ns.crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 24.12.2015 г.

Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение монокристаллов ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$ при температурах 293 и 90 К. Кристаллы выращены из раствора-расплава в системе $Bi_2Mo_3O_{12}-V_2O_3-Li_2MoO_4-Gd_2O_3-Fe_2O_3$ и, как показали результаты химического и структурного анализа, содержат примесь висмута. Установлено, что атомы висмута находятся в структурных позициях гадолиния. При уменьшении температуры пр. гр. $R32$ (при 293 К) понижается до $P3_121$ (при 90 К). Появление при 90 К двух типов цепочек железа с разной геометрией способствует изменению магнитных свойств этих кристаллов при понижении температуры.

DOI: 10.7868/S0023476116040196

ВВЕДЕНИЕ

Новые мультиферроидные соединения и природа наблюдаемых в них магнитоэлектрических эффектов вызывают большой интерес исследователей в связи с широким спектром возможных применений подобных материалов. Семейство редкоземельных боратов $RM_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La-Lu, Bi, In$; $M = Al, Sc, Fe, Ga, Cr$) относится к магнитоэлектрическим материалам, хотя изначально интерес к ним возник из-за нелинейных оптических и лазерных свойств. Среди семейства редкоземельные ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ являются наименее изученными. Их относят к классу мультиферроиков из-за наличия спонтанной электрической поляризации, а также магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств. Разнообразие свойств ферроборатов обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем, образованных ионами железа и редкоземельными ионами [1, 2].

Соединения семейства $RFe_3(BO_3)_4$ впервые были синтезированы в виде поликристаллов для $R = La, Nd, Sm-Ho$ и Y [3]. Монокристаллы $RFe_3(BO_3)_4$ могут быть получены методом кристаллизации из расплавов с использованием флюсов Bi_2O_3 [4], $Bi_2Mo_3O_{12}$ [5] или $K_2Mo_3O_{10}$ [6].

В кристаллах семейства $RFe_3(BO_3)_4$ наблюдается структурный фазовый переход (ФП) первого рода с изменением симметрии. При температурах выше ФП все кристаллы имеют тригональную структуру минерала хантита $CaMg_3(CO_3)_4$, которая описывается пр. гр. $R32$ [1, 7]. Характерной

особенностью структуры ферроборатов является наличие независимых геликоидальных цепочек FeO_6 -октаэдров, вытянутых вдоль оси c . Треугольные BO_3 -группы и искаженные тригональные призмы RO_6 связывают цепочки между собой.

В соединениях с большим ионным радиусом редкоземельного элемента ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) описанная структура остается неизменной вплоть до температуры 2.7 К, в то время как в соединениях с ионами меньшего радиуса ($R = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y$) температура ФП возрастает от 88 до 450 К с уменьшением ионного радиуса [1, 2, 8–11].

Впервые структурный ФП был обнаружен в ферроборате гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$ вблизи 155 К в результате измерения теплоемкости, спектров комбинационного рассеяния света [12] и зависимости диэлектрической проницаемости от температуры [9]. Ряд магнитных, структурных, оптических и электронных переходов был обнаружен в ферроборате гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$ при воздействии высоких давлений до $P = 60$ ГПа [13–16].

Несмотря на то что в дальнейшем аналогичный структурный ФП был обнаружен для многих представителей семейства $RFe_3(BO_3)_4$, для большинства из них отсутствуют данные о кристаллической структуре в низкотемпературной области. В кристаллографических базах данных отсутствует также информация о кристаллической структуре высокосимметричной фазы многих представителей данного семейства. К настояще-

му времени методом рентгеноструктурного анализа изучены следующие монокристаллы семейства $RFe_3(BO_3)_4$: $(Nd_{0.5}Bi_{0.5})Fe_3(BO_3)_4$ [17]; $LaFe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$ и $(Y_{0.5}Bi_{0.5})Fe_3(BO_3)_4$ [4]; $GdFe_3(BO_3)_4$ [18]; $ErFe_3(BO_3)_4$ [19].

В [18] рентгеноструктурное исследование монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенных на основе $K_2Mo_3O_{10}$ -флюса, проводили при двух температурах – комнатной и 90 К. При обеих температурах элементарная ячейка кристаллов была определена как тригональная. В этой работе впервые было установлено, что в результате ФП первого рода происходит изменение пр. гр. $R32 \rightarrow P3_121$. При переходе к низкосимметричной группе появляются два неэквивалентных положения атомов железа, образующих геликоидальные цепочки.

Отметим, что при понижении температуры авторами [18] было выявлено увеличение параметров элементарной ячейки: $a = 9.5203(6)$, $c = 7.5439(5)$ Å при $T = 297$ К; $a = 9.5305(3)$, $c = 7.5479(2)$ Å при $T = 90$ К, но данный факт никак не анализировался. Однако в [20] при детальном исследовании в области 30–295 К параметров ячейки монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенных из растворов-расплавов на основе $BiMo_3O_{12}-B_2O_3-Li_2MoO_4$, подобной аномалии не наблюдалось. В то же время в [20] при $T < 80$ К был обнаружен рост параметра c при плавном уменьшении объема ячейки и параметров a и b .

Для установления структурной обусловленности магнитоэлектрических свойств ферроборатов необходимы точные знания параметров элементарной ячейки и геометрии расположения атомов в широком интервале температур. Характер обменного взаимодействия между магнитными катионами непосредственно зависит от кристаллохимических параметров, таких как межатомные расстояния, углы обменной связи, электронные состояния и размеры атомов. Например, известно, что сильная зависимость обменного взаимодействия от межатомного расстояния может привести к смене знака взаимодействия для отдельных атомов [21].

Таким образом, представляется важным проведение систематических структурных исследований монокристаллов ферроборатов в широком интервале температур с целью установления связи их физических свойств с особенностями кристаллической структуры.

Целью настоящей работы было получение при разных температурах наиболее полных и точных данных о структуре монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ с помощью прецизионного рентгеноструктурного эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы $GdFe_3(BO_3)_4$ выращены из растворов-расплавов в системе $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3-Li_2MoO_4-Gd_2O_3-Fe_2O_3$ по методике, описанной в [5]. Химический состав соединения был уточнен методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D Dual Beam, оснащенного микроанализатором EDAX при ускоряющем напряжении 5, 15 и 30 кВ. Установлено присутствие висмута в кристаллах, обусловленное особенностями процесса их синтеза.

Для рентгеноструктурного анализа отбирались наиболее совершенные монокристаллы. С целью корректного учета эффекта поглощения рентгеновских лучей кристаллам путем обкатки придавалась форма, близкая к сферической. Полученные образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого был выбран монокристалл с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений.

В дополнение к температурному сканированию параметров ячейки [20] измерена зависимость параметров элементарной ячейки от температуры с использованием дифрактометра CAD-4F Enraf-Nonius, оборудованного низкотемпературной приставкой CryoJetHT (Oxford Instruments) с открытым потоком азота, в температурном диапазоне 90–293 К с шагом 30 К. Вблизи предполагаемого ФП параметры были измерены с шагом 1–2 К. Измерения проводились с учетом калибровки низкотемпературной приставки CryoJetHT по методике, изложенной в [22]. Резкое уменьшение значений параметров a и b вблизи 155 К говорит о наличии структурного ФП, что согласуется с данными, полученными на дифрактометре Huber с криостатом замкнутого цикла Displex DE-202 [20].

Полные наборы рентгенодифракционных данных получены на автоматическом четырехкрупном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S с двумерным CCD-детектором при температурах 293 и 90 К. При 90 К (показания температурного датчика CryoJetHT) были измерены два набора интенсивностей отражений при разной ориентации образца при высоком разрешении межплоскостного расстояния. Повторение съемки позволило провести калибровку дифрактометра [23] и более точно учесть поглощение образцом рентгеновского излучения [24]. В результате для низкотемпературного эксперимента было существенно увеличено число независимых рефлексов, участвующих в уточнении структуры. Интегрирование дифракционных пиков проведено по программе

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединений $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$

Химическая формула	$Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$	
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R32, 3$	Тригональная, $P3_121, 3$
$a, c, \text{Å}$	9.5554(1), 7.5768(1)	9.5473(1), 7.5642(1)
$V, \text{Å}^3$	599.120(12)	597.111 (12)
$D_x, \text{г/см}^3$	4.678	4.6937
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	Mo K_{α} ; 0.71073	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	14.302	14.350
$T, \text{К}$	293	90
Диаметр образца, мм	0.29	0.29
Дифрактометр	Oxford Diffraction CCD	
Тип сканирования	ω	
Учет поглощения; T_{\min}, T_{\max}	Сфера; 0.0741, 0.1739	Сфера; 0.0736, 0.1733
$\theta_{\max}, \text{град}$	73.81	74.05
Пределы h, k, l	$-24 \leq h \leq 22; -23 \leq k \leq 25; -19 \leq l \leq 20$	$-24 \leq h \leq 22; -23 \leq k \leq 24; -19 \leq l \leq 20$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 3\sigma(I)$ (N_2)	20 645/2738, 0.0281/2738	123 465/8227, 0.0326/7378
Метод уточнения	МНК по F	
Весовая схема	$1/(\sigma^2(F) + 0.000036F^2)$	
Число параметров	36	96
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1, Лоренц [27], 0.3640(50)	тип 1, Лоренц [27], 0.3460(40)
Параметр Флэка	0.583(3)	0.5828(19)
$R1/wR2$ по N_1	0.0095/0.0123	0.0107/0.0122
$R1/wR2$ по N_2	0.0095/0.0123	0.0094/0.0120
S	1.29	1.00
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$	-0.63/1.06	-0.85/1.32
Программы	CrysAlis, Jana2006	

CrysAlis, входящей в пакет математического обеспечения дифрактометра [25].

Поиск элементарных ячеек в исследуемом кристалле завершился выбором тригональной ячейки с параметрами $a = 9.5554(1)$, $c = 7.5768(1)$ Å при $T = 293$ К и $a = 9.5473(1)$ Å, $c = 7.5642(1)$ Å при $T = 90$ К. Таким образом, установлено, что в отличие от [18] параметры элементарной ячейки закономерно уменьшаются с понижением температуры. В то же время они хорошо коррелируют с зависимостью, полученной в [20] с использованием дифрактометра Huber-5042.

Анализ погасаний выявил пр. гр. $R32$ при 293 К и $P3_121$ при 90 К. Смена группы обусловлена структурным ФП, который наблюдается при $T \sim 155$ К. Аналогичные структуры установлены и в

[18], что также свидетельствует о наличии в гадолиниевом ферроборате структурного ФП первого рода в температурном интервале 90–293 К [18, 20].

Структуры уточнены с помощью программы Jana2006 [26] методом наименьших квадратов. Уточнены параметры экстинкции и Флэка. При учете эффекта экстинкции для каждого из экспериментов подобрана наилучшая модель Беккера–Коппенса [27] – разориентация блоков мозаики (тип 1, распределение Лоренца). Основные кристаллографические параметры, данные экспериментов и результаты уточнения структуры изученных монокристаллов приведены в табл. 1. Значения координат атомов, заселенности позиций q и эквивалентных тепловых параметров представлены в табл. 2 и 3. Основные межатом-

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные тепловые параметры атомов структуры $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 293$ К

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Gd1 (3a)	0	0	0	0.95	0.007197(8)
Bi1 (3a)	0	0	0	0.05	0.007197(8)
Fe1 (9d)	0.216576(9)	0.333333	0.333333	1	0.00509(1)
O1 (9e)	0.14423(5)	0.14423(5)	0.5	1	0.00671(6)
O2 (9e)	0.40883(6)	0.40883(6)	0.5	1	0.01194(10)
O3 (18f)	0.02540(4)	0.21261(5)	0.18268(5)	1	0.00810(6)
B1 (9b)	0	0	0.5	1	0.00526(11)
B2 (9e)	0.55248(7)	0.55248(7)	0.5	1	0.00619(11)

Таблица 3. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные тепловые параметры атомов структуры $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 90$ К

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Gd1 (3a)	-0.333416(2)	-0.333416(2)	0	0.95	0.002554(5)
Bi1 (3a)	-0.333416(2)	-0.333416(2)	0	0.05	0.002554(5)
Fe1 (3a)	0.115301(8)	0.115301(8)	0	1	0.00231(1)
Fe2 (6c)	-0.214058(7)	-0.549766(7)	0.341725(6)	1	0.00236(1)
O1 (3b)	0	-0.07817(4)	0.166667	1	0.00489(7)
O2 (6c)	-0.58320(3)	-0.27088(3)	0.13775(3)	1	0.00469(5)
O3 (6c)	-0.11921(4)	-0.30412(4)	-0.18013(4)	1	0.00431(5)
O4 (6c)	-0.14671(4)	-0.36260(4)	0.18507(4)	1	0.00417(5)
O5 (6c)	0.47561(4)	0.14527(4)	-0.15975(3)	1	0.00373(5)
O6 (3b)	0.18772(5)	0	-0.166667	1	0.00384(6)
O7 (6c)	-0.52354(4)	-0.53813(4)	-0.18570(4)	1	0.00433(6)
B1 (3b)	0.33207(7)	0	-0.166667	1	0.00340(10)
B2 (6c)	-0.44726(6)	-0.12054(6)	0.15593(5)	1	0.00366(9)
B3 (3b)	0	-0.22220(7)	0.166667	1	0.00357(10)

ные расстояния даны в табл. 4 и 5. Информация об исследованных структурах депонирована в Банк данных неорганических структур ICSD (CSD № 431111, 431112).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходной модели для уточнения структуры гадолиниевого ферробората при $T = 293$ и 90 К были взяты атомные координаты в структуре монокристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенного на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ -флюса [18]. В результате уточнения выявлена избыточная заселенность позиций Gd при обеих температурах. Так как ионные радиусы гадолиния и висмута близки

($r(\text{Gd}^{3+}) = 0.938 \text{\AA}$, $r(\text{Bi}^{3+}) = 1.03 \text{\AA}$) и больше радиуса железа $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{\AA}$ [28], сделано предположение о том, что выявленная по результатам химического анализа примесь висмута находится в позициях атомов гадолиния. Уточненная формула соединения по результатам рентгеноструктурного анализа $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (табл. 2, 3). Изученный кристалл является мероздрическим двойником. Соотношение компонент двойника в пределах погрешности совпадает для $T = 293$ и 90 К и характеризуется параметром Флэка 0.583(3). Заключительные значения R -факторов составили 0.95 и 0.94% для структур при $T = 293$ и 90 К соответственно (табл. 1).

Таблица 4. Межатомные расстояния в структуре $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при $T = 293$ К

Gd1(3a)-полиэдр		B1(9b)-треугольник	
Gd1–O3 × 6	2.368(1)	B1–O1 × 3	1.378(1)
(Gd1–O3) _{ср}	2.368	(B1–O3) _{ср}	1.378
Разброс	0	Разброс	0
Fe1(9d)-полиэдр		B2(9e)-треугольник	
Fe1–O1 × 2	2.022(1)	B2–O2	1.373(1)
Fe1–O2 × 2	2.040(1)	B2–O3	1.372(1)
Fe1–O3 × 2	1.966(1)	(B2–O3) _{ср}	1.372
(Fe–O) _{ср}	2.009	Разброс	0.001
Разброс	0.056		

Структура соединения $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при 293 и 90 К аналогична структурам, опубликованным в [18], и представляет собой чередующиеся в направлении оси *c* слои: первый слой содержит атомы Fe и Gd(Bi), а второй слой образуют треугольные группы BO_3 . Кислородными вершинами треугольники BO_3 соединены с атомами Gd(Bi) и Fe. Таким образом, при 293 К в структуре присутствуют искаженные тригональные призмы $(Gd,Bi)O_6$, октаэдры FeO_6 и треугольники BO_3 двух типов (рис. 1). При 90 К появляются два типа октаэдров FeO_6 и три типа групп BO_3 .

Таблица 5. Межатомные расстояния в структуре $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при $T = 90$ К

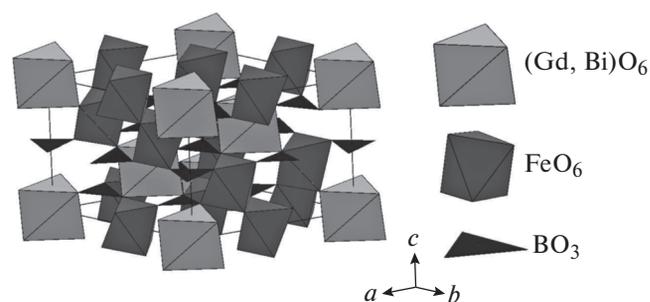
Gd1(3a)-полиэдр		B1(3b)-треугольник	
Gd1–O3 × 2	2.355(1)	B1–O5 × 2	1.379(1)
–O4 × 2	2.390(1)	–O6	1.378(1)
–O7 × 2	2.354(1)	(B1–O) _{ср}	1.379
(Gd1–O) _{ср}	2.366	Разброс	0.001
Разброс	0.036		
Fe1(3a)-полиэдр		B2(6c)-треугольник	
Fe1–O1 × 2	2.044(1)	B2–O2	1.378(1)
–O3 × 2	1.959(1)	–O3	1.372(1)
–O6 × 2	2.010(1)	–O7	1.366(1)
(Fe1–O) _{ср}	2.004	(B2–O) _{ср}	1.372
Разброс	0.085	Разброс	0.012
Fe2(6c)-полиэдр		B3(3b)-треугольник	
Fe2–O2	2.052(1)	B3–O1	1.374(1)
–O2	2.038(1)	–O4 × 2	1.378(1)
–O4	1.965(1)	(B3–O) _{ср}	1.377
–O5	2.028(1)	Разброс	0.004
–O5	2.020(1)		
–O7	1.973(1)		
(Fe1–O) _{ср}	2.013		
Разброс	0.087		

При 293 К в структуре $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ (пр. гр. *R32*) редкоземельный ион окружен шестью атомами кислорода одного типа. Атомы кислорода образуют вершины тригональной призмы, основания которой параллельны плоскости *ab* и незначительно повернуты друг относительно друга. Расстояния $(Gd,Bi)–O$ одинаковы и составляют 2.368(1) Å. Атомы Gd(Bi) расположены на поворотной оси третьего порядка, параллельной оси *c*, как и атомы B1 (рис. 2, 3). Расстояния от атома Gd(Bi) до шести ближайших к нему атомов железа одинаковы и составляют 3.770 (1) Å.

При 90 К атомы Gd(Bi) окружены атомами кислорода трех типов с разбросом расстояний 0.036 Å, что приводит к искажению призмы $(Gd,Bi)O_6$. Среднее расстояние $(Gd,Bi)–O$ с понижением температуры уменьшается незначительно. Отметим, что в [18] разброс расстояний $Gd–O$ был аналогичным, однако наблюдалось увеличение среднего расстояния. Среднее расстояние от атома Gd(Bi) до шести ближайших к нему атомов железа уменьшается до 3.765(1) Å, разброс расстояний составляет 0.114 Å. Наиболее близкими и наиболее удаленными по отношению к Gd(Bi) являются атомы Fe2 (рис. 3).

При комнатной температуре в структуре имеются две независимые позиции бора (рис. 2). Каждый атом бора окружен тремя атомами кислорода, лежащими в одной с ним плоскости. Равносторонний треугольник $B1O_3$ параллелен плоскости *ab*, а равносторонний треугольник $B2O_3$ почти параллелен. Треугольники $B1O_3$, расположенные над и под тригональными призмами $(Gd,Bi)O_6$, при обеих температурах соединены только с октаэдрами FeO_6 . Треугольник $B2O_3$ одной вершиной связан с двумя атомами Fe, каждая из двух других связана с одним атомом Gd(Bi) и одним атомом Fe.

В структуре низкотемпературной фазы $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ число независимых атомов бора увеличивается до трех (рис. 2, 4). В треугольниках $B1O_3$ сохраняются средние расстояния $B1–O$, характерные для структуры при 293 К. Однако треугольники уже не лежат идеально в плоскости

**Рис. 1.** Общий вид структуры $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$.

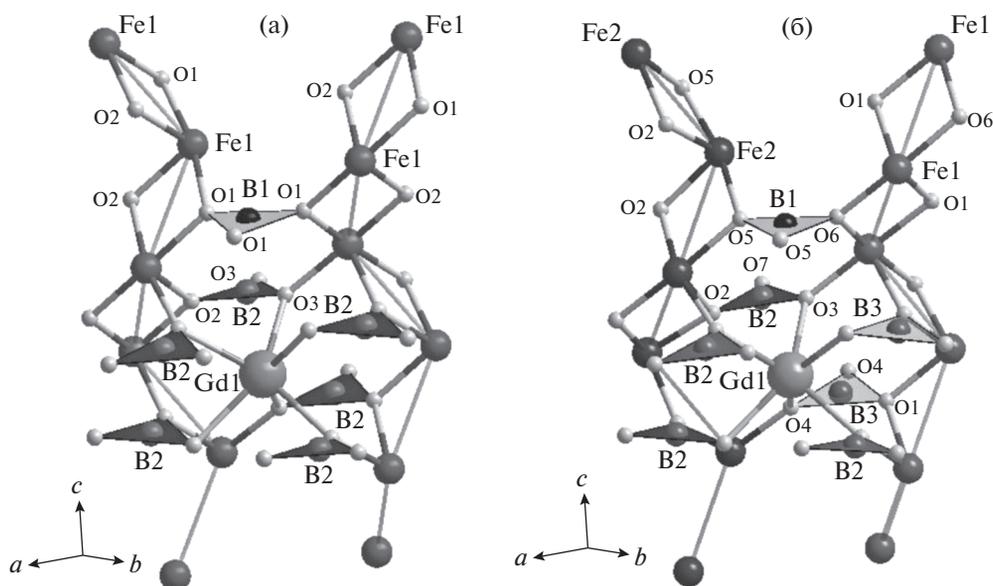


Рис. 2. Взаимное расположение цепочек октаэдров FeO_6 , призм $(\text{Gd,Bi})\text{O}_6$ и треугольников BO_3 в структуре $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 293 (а) и 90 К (б). При понижении температуры исчезает ось симметрии третьего порядка, проходящая через атомы В1 и Gd(Bi). Вместо одной независимой позиции Fe1 появляются две независимые позиции Fe1 и Fe2. Треугольники $\text{V}(2)\text{O}_3$ разделяются на две группы: $\text{V}(2)\text{O}_3$ и $\text{V}(3)\text{O}_3$. Изменяются характерные расстояния между атомами и углы между химическими связями.

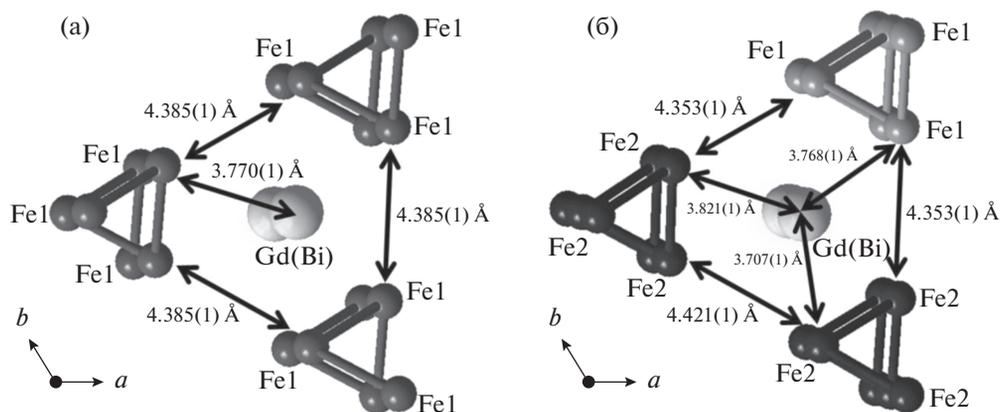


Рис. 3. Относительное расположение цепочек октаэдров FeO_6 и атомов Gd(Bi) и кратчайшие расстояния между атомами: а – при 293 К атомы Gd(Bi) находятся на оси симметрии третьего порядка, параллельной кристаллографической оси c ; б – при 90 К симметрия цепочек и атомов Gd(Bi) понижается.

ab. Существовавшая при комнатной температуре позиция В2 при 90 К разделяется на В2 и В3 (рис. 4). Среднее расстояние В2–О в пределах погрешности остается таким же, как при 293 К, среднее расстояние в равнобедренном треугольнике V_3O_3 увеличивается. Исчезает ось второго порядка в плоскости *ab*, на которой находился атом В2. Кислородный треугольник, окружающий В2, становится разносторонним и значительно искажается (разброс расстояний 0.012 Å). В то же время в двух других треугольниках V_1O_3 и V_3O_3 кислородные расстояния В–О увеличиваются практиче-

ски равномерно. Для сравнения отметим, что в [18] все средние расстояния В–О заметно увеличиваются, несмотря на уменьшение температуры. Наиболее искаженным также является кислородное окружение атома В2 (разброс расстояний 0.019 Å).

Треугольники V_2O_3 имеют одну общую с двумя октаэдрами $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ вершину, второй вершиной соединены с призмой $(\text{Gd,Bi})\text{O}_6$ и октаэдром $\text{Fe}(2)\text{O}_6$, а третьей – с призмой $(\text{Gd,Bi})\text{O}_6$ и октаэдром $\text{Fe}(1)\text{O}_6$. Аналогичным образом треугольники V_3O_3 одной вершиной соединяются с двумя

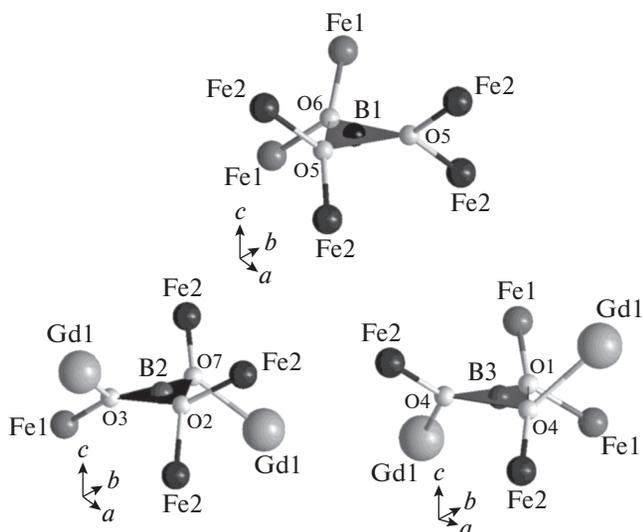


Рис. 4. Общий вид атомного окружения треугольников BO_3 при 90 К.

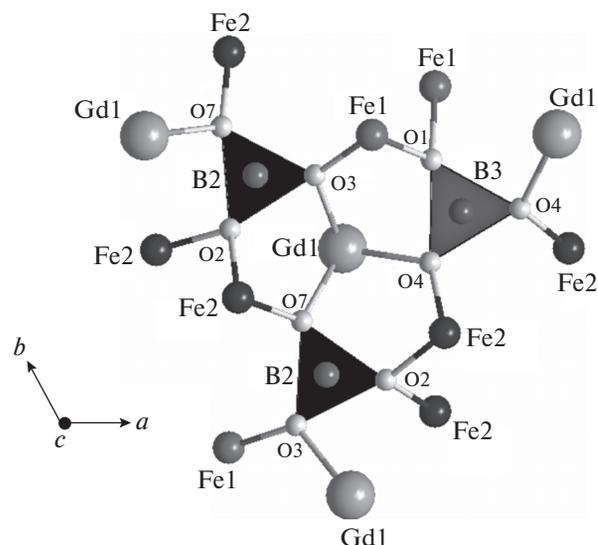


Рис. 5. Проекция на плоскость ab атомного окружения верхнего основания призмы $(\text{Gd}, \text{Bi})\text{O}_6$ при 90 К.

октаэдрами $\text{Fe}(1)\text{O}_6$, а второй и третьей – с $(\text{Gd}, \text{Bi})\text{O}_6$ и $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ (рис. 4, 5).

Основным структурным мотивом кристалла являются направленные вдоль оси c геликоидальные цепочки октаэдров FeO_6 , соединенных ребрами (атомы Fe, принадлежащие одной цепочке, симметричны относительно винтовой оси третьего порядка). Цепочки удалены друг от друга (т.е. расстояния между атомами в соседних цепочках больше расстояний между атомами в цепочке) и при $T = 293$ К симметричны относительно поворотной оси третьего порядка, параллельной оси c , на которой находятся атомы $\text{Gd}(\text{Bi})$ и B1 (рис. 3). Каждый полиэдр RO_6 находится между тремя такими цепочками FeO_6 , соединяясь верхними вершинами с группами FeO_6 из слоя, лежащего выше, и нижними вершинами с группами FeO_6 из слоя, расположенного ниже (рис. 2). При комнатной температуре расстояние между ближайшими атомами железа в одной цепочке $3.180(1)$ Å существенно меньше кратчайшего расстояния $4.849(1)$ Å между атомами железа в соседних цепочках (рис. 3). Это указывает на возможный квазиодномерный характер взаимодействия между ионами Fe^{3+} вдоль цепочек. Атомы кислорода O1 (связан с B1) и O2 (связан с B2) образуют ребро, соединяющее октаэдры FeO_6 в единую цепочку. Углы $\text{Fe}-\text{O1}-\text{Fe}$ и $\text{Fe}-\text{O2}-\text{Fe}$ при этом различны и равны $103.7(1)^\circ$ и $102.4(1)^\circ$ соответственно.

При $T = 90$ К (пр. гр. $P3_121$) в элементарной ячейке появляются два неэквивалентных положения железа Fe1 и Fe2 с соотношением заселенности 1:2, что ведет к появлению двух типов цепочек железа. Сохраняется геликоидальное строение самих цепочек (симметрия относительно

винтовой оси 3_1), но исчезает поворотная ось симметрии третьего порядка, проходящая при $T = 293$ К через атомы $\text{Gd}(\text{Bi})$ и B1 и связывающая три цепочки. Атомы Fe1 , как и при 293 К, находятся на оси второго порядка, лежащей в плоскости ab , в то время как атомы Fe2 смещаются в общую позицию. Вместо трех цепочек Fe образуется одна цепочка Fe1 и две цепочки Fe2 (рис. 2 и 3).

С понижением температуры среднее расстояние в октаэдрах Fe1O_6 незначительно уменьшается, тогда как в октаэдрах Fe2O_6 наблюдается его увеличение по сравнению с комнатной температурой. За счет увеличения самых длинных и уменьшения самых коротких расстояний $\text{Fe}-\text{O}$ оба октаэдра искажаются, октаэдр Fe2O_6 характеризуется большей степенью искажения. Для соединения, изученного в [18], также наблюдалось увеличение искажения полиэдров железа и рост среднего расстояния в октаэдре Fe2O_6 .

Анализ изменений, происходящих с уменьшением температуры в цепочках железа (рис. 2), показывает, что расстояния $\text{Fe1}-\text{Fe1}$ уменьшаются, а $\text{Fe2}-\text{Fe2}$ увеличиваются. При переходе к пр. гр. $P3_121$ углы $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ в цепочках изменяются неравномерно. Они увеличиваются на $0.13(1)^\circ$ в цепочках $\text{Fe2}-\text{O2}-\text{Fe2}$ и на $0.31(1)^\circ$ в цепочках $\text{Fe2}-\text{O5}-\text{Fe2}$. Атомы кислорода O2 и O5 связаны с атомами бора B2 и B1 соответственно. В цепочке $\text{Fe1}-\text{O6}-\text{Fe1}$ угол не изменяется в пределах ошибки, в то время как в цепочке $\text{Fe1}-\text{O1}-\text{Fe1}$ угол заметно уменьшается – на $1.07(1)^\circ$. Атомы O6 связаны с атомами B1 , а атомы O1 – с атомами B3 . Изменяются также и расстояния между цепочками, а именно, расстояния $\text{Fe1}-\text{Fe2}$ уменьшаются, в то время как расстояния $\text{Fe2}-\text{Fe2}$ рас-

тут. Вероятно, подобные изменения связаны со смещениями атома бора В2 и его окружения при понижении температуры, которые приводят к исчезновению оси симметрии второго порядка в плоскости *ab*.

Таким образом, понижение температуры приводит к тому, что вместо трех эквивалентных цепочек, образованных октаэдрами ионов железа, возникают два типа неэквивалентных цепочек железа с соотношением заселенностей 1 : 2. Различные кристаллохимические искажения приводят к образованию двух магнитных подрешеток железа Fe1 и Fe2, в которых при дальнейшем охлаждении ниже температуры Нееля $T_N \approx 38$ К формируются различные типы магнитного упорядочения [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено рентгеноструктурное исследование монокристаллов $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при 293 и 90 К. При обеих температурах симметрия кристаллов тригональная. Установлено, что в результате фазового перехода первого рода происходит изменение пр. гр. $R32 \rightarrow P3_121$. При переходе к низкосимметричной группе в призмах $(Gd,Bi)O_6$, треугольниках B_2O_3 и октаэдрах FeO_6 наблюдается неоднородное изменение длин связей. Вместо цепочек одного типа, образованных октаэдрами FeO_6 , возникают два типа неэквивалентных цепочек. Вероятно, появление двух структурных позиций железа Fe1 и Fe2 приводит к образованию двух магнитных подрешеток железа, в которых при дальнейшем охлаждении ниже температуры Нееля $T_N \sim 38$ К формируются различные типы магнитного упорядочения.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект RFME-FI62114X0005) и частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-02-00483, 14-02-00307) и Ведущих научных школ (грант НШ-6617.2016.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.Н., Попова Е.А. // Физика низких температур. 2006. Т. 32. № 8/9. С. 968.
2. Кадомцева А.М., Иванов В.Ю., Безматерных Л.Н. и др. // Физика низких температур. 2010. Т. 36. № 6. С. 640.

3. Joubert J.-C., White W.B., Roy R. // Appl. Cryst. 1968. V. 1. P. 318.
4. Campá J.A., Cascales C., Gutiérrez-Puebla E. et al. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 237.
5. Безматерных Л.Н., Харламова С.А., Темееров В.Л. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 944.
6. Balaev A.D., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. // J. Magn. Mater. 2003. V. 258–259. P. 532.
7. Dollase W.A., Reeder R.J. // Am. Mineral. 1986. V. 71. P. 163.
8. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 172. P. 438.
9. Fausti D., Nugroho A.A., van Loosdrecht P.H.M. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 024403.
10. Fischer P., Pomjakushin V., Sheptyakov D. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 7975.
11. Popova M.N. // J. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 716.
12. Levitin R.Z., Popova E.A., Chitsherbov R.M. et al. // JETP Lett. 2004. V. 79. № 9. P. 423.
13. Гаврилюк А.Г., Харламова С.А. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. № 6. С. 482.
14. Gavriluk A.G., Kharlamova S.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 1.
15. Kharlamova S.A., Ovchinnikov S.G. // JETP Lett. 2005. V. 101. № 6. P. 1098.
16. Любутин И.С., Гаврилюк А.Г., Стружескин В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. № 9. P. 610.
17. Belokoneva E.L., Al'shinskaya L.I., Simonov M.A. // Zh. Strukt. Khim. 1979. V. 20. № 3. P. 542.
18. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A. et al. // Acta Cryst. B. 2005. V. 61. P. 481.
19. Malakhovskii A.V., Sokolov V.V., Sukhachev A.L. et al. // Phys. Solid State. 2014. V. 56. № 10. P. 2056.
20. Frolov K.V., Lyubutin I.S., Smirnova E.S. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 671. P. 545.
21. Volkova L.M., Marinin D.V. // J. Supercond. Nov. Magn. 2011. V. 34. P. 2161.
22. Дудка А.П., Верин И.А., Смирнова Е.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 664.
23. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
24. Дудка А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
25. CrysAlis system. Version 1.171.37.31 (release 14-01-2014 CrysAlis171 .NET).
26. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. B. 229. № 5. S. 345.
27. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
28. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.