

УДК 548.736

*Посвящается памяти А.В. Шубникова***ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ СЕМЕЙСТВА  $Sr_2VO(VO_4)_2$  С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР С РАЗЛИЧНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ ВАНАДИЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ**

© 2012 г. Е. Л. Белоконова, И. К. Шагивалеева

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**E-mail: elbel@geol.msu.ru*

Поступила в редакцию 31.05. 2011 г.

Выполнен тополого-симметричный анализ структур семейства Sr-ванадил-ванадатов  $Sr_2VO(VO_4)_2$  с квазиодномерной спиновой системой, обуславливающей магнитные свойства. На основе известной структуры с пр. гр.  $I2/a$  выведены другие структуры, принадлежащие ее подгруппам с упорядоченными ванадильными связями (ВС) в октаэдрах, содержащих магнитный ион  $V^{+4}$ . Они отвечают пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $P2/c$ ,  $Pc$  и структурам с полярной ориентацией ВС в цепочках октаэдров, а также  $P2/a$ ,  $P2$  и  $P2/n$  с неполярной ориентацией ВС. Во всех структурах рассмотрены варианты разупорядочения ВС в двух направлениях: вдоль оси  $b$  и вдоль оси  $a$ . Предсказанные структуры могут быть использованы при диагностике полученных фаз в данном семействе, а также как необходимая исходная информация при исследовании магнитных свойств кристаллов.

**ВВЕДЕНИЕ**

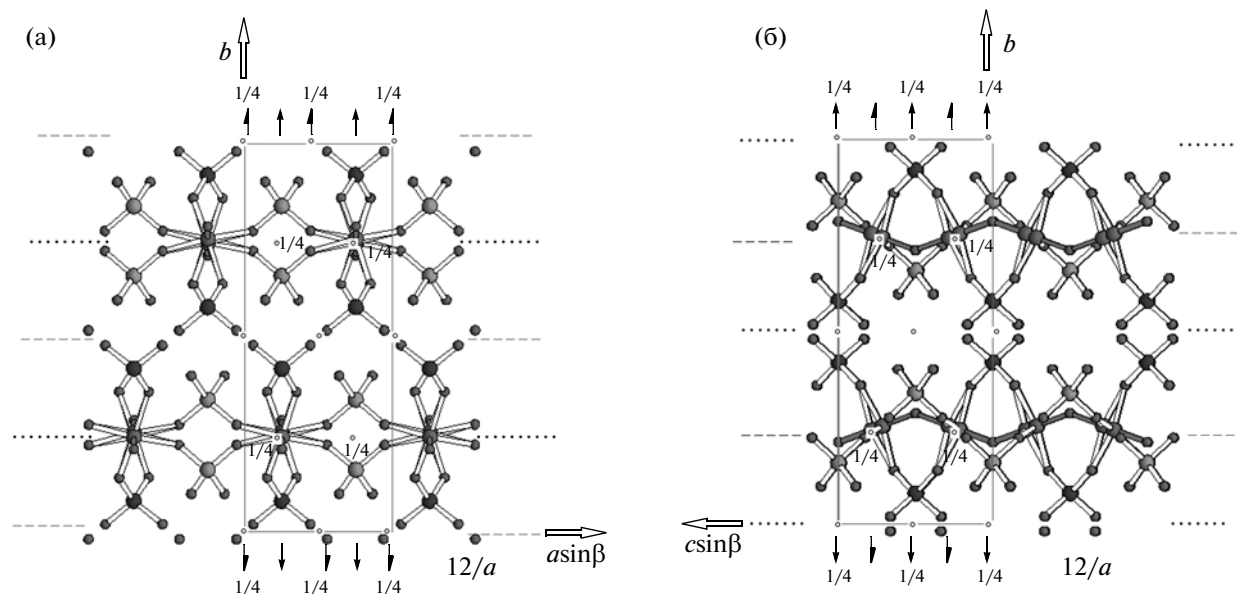
Для проявления кристаллами магнитных свойств необходимо наличие в них “магнитных” ионов, обладающих определенной электронной структурой с нескомпенсированными спинами. Их упорядочение приводит к различным типам магнитных структур: ферромагнитных, антиферромагнитных, ферромагнитных с неравенством магнитных моментов или иных. Особый тип магнитного упорядочения – одномерный – согласно [1], активно исследовался в 90-е гг. В частности, изучалось соединение меди  $CuGeO_3$ , для которого была обнаружена одномерная спиновая система с ионами  $Cu^{2+}$ . Квазиодномерные спиновые системы не так давно открыты в кристаллах  $Sr_2VO(VO_4)_2$ , содержащих один магнитный ион  $V^{+4}$  в октаэдрической координации и два других немагнитных иона  $V^{+5}$  в тетраэдрической. В октаэдрах имеются укороченные ванадильные связи (ВС), направление и упорядочение которых считается важным при объяснении магнитных свойств [1, 2]. Для соединения  $Sr_2VO(VO_4)_2$  определена структура с пр. гр.  $I2/a$  [3] со статистическим распределением ВС. В [1] для данного соединения на поликристаллических образцах исследована магнитная восприимчивость, удельная теплоемкость и антиферромагнитное упорядочение при 5.3 К, которое зависело от процесса прокаливания. Результаты исследования магнитных свойств требовали отсутствия центра инверсии в октаэдрах, упорядочения позиций атомов  $V^{+4}$  (и соответственно ВС) в структуре и изменения ее пространственной группы. В [4] проведен синтез кристаллов  $Sr_2VO(VO_4)_2$  и установлено, что при

длительном отжиге происходит упорядочение катионов  $V^{+4}$  с образованием новой структуры, имеющей пр. гр.  $P2_1/c$ . Для нее приведены параметры ячейки, схематически описано строение и обсуждены возможности существования двух других модификаций без указания их параметров ячеек, пространственных групп и координат атомов. Публикаций по упорядоченным в отношении ВС структурам Sr-семейства, за исключением [4], не имеется.

При исследовании и обсуждении различных магнитных моделей необходима информация о структуре кристалла (параметры ячейки, симметрия, координаты атомов). Таким образом, представляет интерес исследование структурного разнообразия в данном семействе, особенно в отношении распределения ВС в структурах при отсутствии в  $V^{+4}$ -октаэдре центра инверсии. В настоящей работе проведен тополого-симметричный анализ и вывод возможных упорядоченных структур семейства на основе принципа группа–подгруппа. Рассмотрено также разупорядочение ВС за счет сложных чередований при отсутствии центра инверсии в октаэдре. Для каждой предсказанной структуры получены параметры ячеек, пространственные группы и координаты базисных атомов, на основе которых построены рисунки. Обсуждено различное расположение ВС и соотношение структура–свойства.

**ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР В СЕМЕЙСТВЕ**

*Структуры с полярным упорядочением ВС: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $P2/c$  и  $Pc$ . В структуре  $Sr_2VO(VO_4)_2$  с*

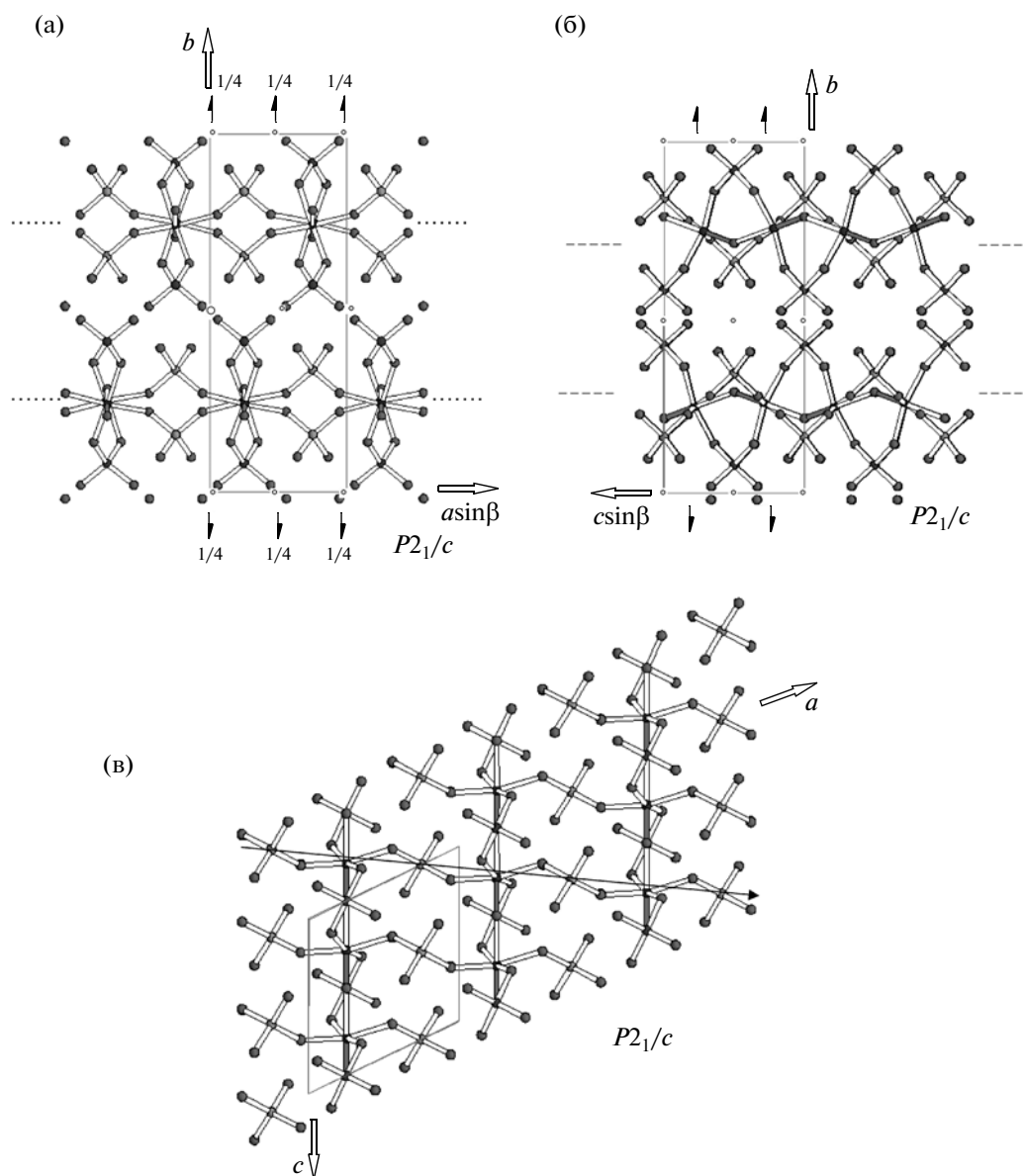


**Рис. 1.** Кристаллическая структура с пр. гр.  $I2/a$ , здесь и далее крупные темные шары — атомы  $\text{V}^{+4}$  в октаэдрической координации, светлые крупные — атомы  $\text{V}^{+5}$  в тетраэдрах, темные мелкие — атомы  $\text{O}$ , связи показаны светлыми трубками, а ВС — темными; обозначены элементы симметрии группы; проекция структуры вдоль оси  $c$  (а), вдоль оси  $a$  (б).

пр. гр.  $I2/a$  [3] выделяются цепочки октаэдров  $\text{V}^{+4}$ , связанных по вершинам. Октаэдры попеременно слегка наклонены к оси цепочки, совпадающей с кристаллографической осью  $c$ . Симметрия структуры предполагает расщепление позиции ванадиевого иона  $\text{V}^{+4}$  на две близко соседствующие со статистической заселенностью 0.5 с существованием двух противоположных ВС в октаэдре. Соседние цепочки связаны тетраэдрами  $\text{V}^{+5}$  в  $\text{VO}$ -слои, лежащие в  $ac$ -плоскости, которые разделены вдоль оси  $b$   $\text{Sr}$ -полиэдрами. Сопоставление обеих структур: разупорядоченной, пр. гр.  $I2/a$ , и упорядоченной, пр. гр.  $P2_1/c$ , показывает, что для них выполняется соотношение группа-подгруппа. На рис. 1 показаны элементы симметрии надгруппы  $I2/a$ . Удаление центра инверсии в октаэдрах приводит к исчезновению плоскостей  $a$  и результирующих осей 2 и соответственно решетки  $I$ , а оставшиеся элементы симметрии отвечают пр. гр.  $P2_1/c$  (рис. 2). В новой структуре, построенной по найденным координатам независимых атомов, ВС направлены одинаково в цепочках октаэдров в одном слое (рис. 2в) и противоположно в цепочках в разных слоях (рис. 2б).

Возможность удвоения параметра  $a$ , упомянутая в [4], отвечает не простой трансляции цепочек и их ВС в слое, как это имеет место в структуре с пр. гр.  $P2_1/c$ , а их противоположной ориентации в соседних цепях внутри одного слоя. Она обсуждается в [2] как двойная “*in-phase, F*” и “*antiphase, AF*” ориентация ВС цепочек. Пространственная группа, ячейка и структура такого соединения не определена в [2, 4] и не подтверждена экспери-

ментально [4] при исследовании кристаллов методами рентгеновской, электронной дифракции, а также микроскопии высокого разрешения. Метрика ячейки такой структуры отвечает оси  $b_{\text{нов}} = 1/2b_{\text{исх}}$ ,  $a_{\text{нов}} = 2a_{\text{исх}}$  и  $c_{\text{нов}} = c_{\text{исх}}$  и пр. гр.  $P2/c$  (рис. 3), где вдоль оси  $a_{\text{нов}}$  (и ее проекции) между цепочками слоя находятся оси 2 и центры инверсии  $\bar{1}$  надгруппы, меняющие последовательно ориентации ВС октаэдров цепочек уже одного слоя. Как справедливо отмечено в [2], неясно, которая из ориентаций ( $F/AF$ ) доминирует в основном кристалле, поскольку структурные данные не рассматриваются. Закономерное, упорядоченное смещение ионов  $\text{V}^{+4}$  и соответственно расположение ВС в ячейке отвечают равному соотношению  $F/AF$  с их последовательным чередованием и предсказанной структуре с пр. гр.  $P2/c$ , не рассмотренной ранее, что позволяет “привязать” магнитную модель в [2] к структуре с конкретными кристаллографическими и структурными характеристиками. В то же время можно предполагать структуры с увеличенным более чем вдвое параметром  $a$ , если между цепями слоя будут разнообразно чередоваться трансляционные операции симметрии и оси 2 (центры инверсии), т.е. структуры с порядком-беспорядком вдоль оси  $a$ . Не исключается доменное строение и для структуры, описываемой пр. гр.  $P2_1/c$ , с противоположными по упорядочению областями по закону двойника. Подобные структурные соотношения относятся к явлениям порядка-беспорядка и подробно анализируются в теории  $OD$ -структур [5].



**Рис. 2.** Кристаллическая структура с пр. гр.  $P2_1/c$ , проекция структуры вдоль оси  $c$  (а), вдоль оси  $a$  (б), вдоль оси  $b$ ; стрелкой показано направление магнитных цепочек с одинаковой ориентацией ВС в слое (в).

В [4] обсуждается возможность существования триклинной модификации с одинаковой ориентацией ВС в каждом слое и в соседних слоях. В структуре  $P2_1/c$  каждая цепочка, а также весь слой, параллельный  $ac$ , обладают собственной симметрией  $Pc$ . Из этого следует, что при транслировании такого слоя вдоль оси  $b$  будет обеспечено сохранение одинаковой полярной ориентации ВС (а именно, вдоль оси  $c$ ) в цепочках всех слоев, т.е. в структуре в целом. При этом ось  $b_{\text{нов}} = 1/2b_{\text{исх}}$  уменьшится вдвое (она равна толщине одного VO-слоя) при сохранении тех же осей  $a$  и  $c$ . Симметрия такой структуры моноклинная, пр. гр.  $Pc$ , структура показана на рис. 4а. Можно

представить себе более сложную комбинацию из исходной структуры (пр. гр.  $P2_1/c$ ) и новой (пр. гр.  $Pc$ ) с закономерным их чередованием вдоль оси  $b$ . Это обеспечивает утроение параметра  $b_{\text{нов}} = 3b_1 = = 1.5b_{\text{исх}}$  при сохранении осей  $a, c$ ; пространственная группа будет та же:  $Pc$  (рис. 4б). Чередования могут быть более сложными, что обуславливает возможный порядок–беспорядок вдоль одного направления в структуре (оси  $b$ ).

*Структуры с неполярным упорядочением ВС: пр. гр.  $P2/a, P2$  и  $P2/n$ .* Пр. гр.  $I2/a$  имеет в качестве подгрупп не только пр. гр.  $P2_1/c, P2/c, Pc$ , но и  $P2/a$ . Это предполагает существование еще одной структуры с ориентацией ВС соседних октаэдров

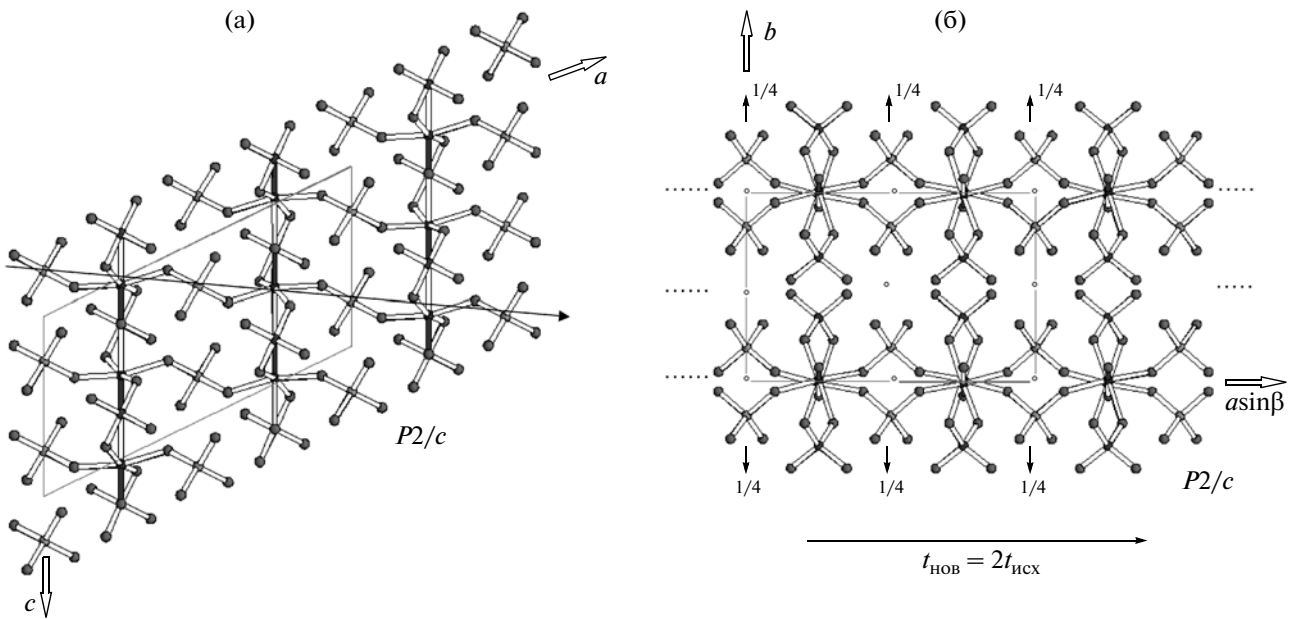


Рис. 3. Кристаллическая структура с пр. гр.  $P2/c$ , проекция структуры вдоль оси  $b$ ; стрелкой показано направление магнитных цепочек с разной ориентацией ВС в слое (а), вдоль оси  $c$ ; стрелкой показана удвоенная трансляция вдоль оси  $a$  (б).

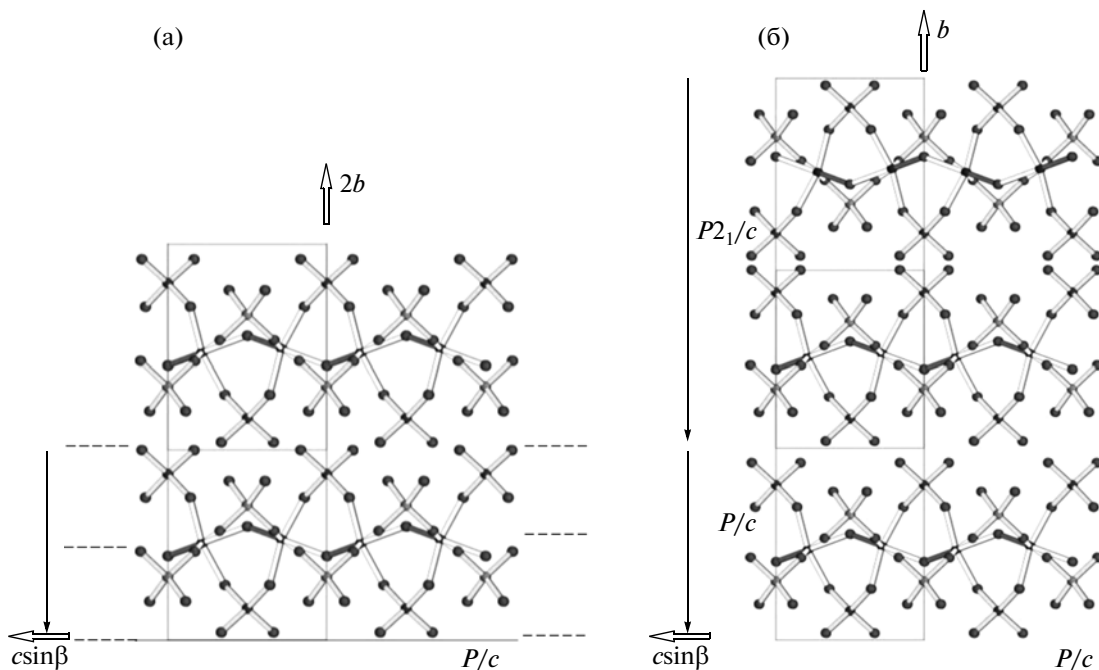


Рис. 4. Кристаллическая структура с пр. гр.  $Pc$ , проекция структуры вдоль оси  $a$  (а); аналогичная проекция для гибридной структуры с пр. гр.  $Pc$  с утроенным параметром  $b$  (б).

в цепочках друг на друга (рис. 5а), т.е. неполярным образом по сравнению с рассмотренными выше структурными вариантами. Размножение цепочек и слоев происходит в структуре также неполярно центрами инверсии. По аналогии с предыдущим можно вывести новую структуру с

пр. гр.  $P2$  (рис. 5б). В ней один  $\text{VO}$ -слой с неполярными ВС будет размножен трансляционно вдоль оси  $b$ , при этом параметр ячейки  $b_{\text{нов}} = 1/2b_{\text{исх}}$ , как в предыдущем случае. Также можно составить комбинацию из двух фрагментов – структур, отвечающих пр. гр.  $P2/a$  и  $P2$ . Ее сим-

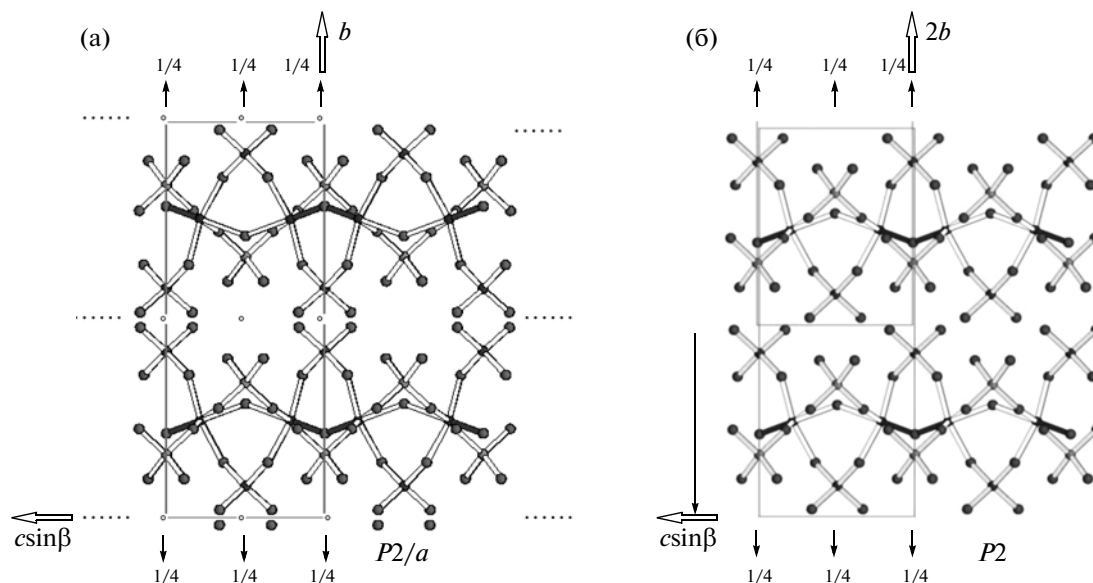


Рис. 5. Кристаллическая структура с пр. гр.  $P2/a$ , проекция структуры вдоль оси  $a$  (а); то же для структуры с пр. гр.  $P2$ .

метрия будет отвечать пр. гр.  $P2$ ,  $b_{\text{нов}} = 3b_3 = 1.5b_{\text{исх}}$ . Рассмотренные структуры вновь демонстрируют проявление порядка–беспорядка вдоль одного направления, отвечающего оси  $b$ . Варианты с разупорядочением вдоль второго направления – оси  $a$  могут быть производными и от структуры с симметрией  $P2$ : вдоль оси  $a$  между октаэдрами могут быть не только поворотные оси 2, но и центры инверсии из надгруппы. Закономерное чередование осей и центров дает пр. гр.  $P2/n$  с удвоенным параметром  $a$  (рис. 6). Простейшая комбинация структур  $P2/n$  и  $P2$  дает группу  $P2$  для гипотетической структуры и параметр  $a = 3a_{\text{исх}}$ , также возможны более разупорядоченные варианты.

Кроме рассмотренных случаев нарушенного чередования либо по оси  $b$ , либо по оси  $a$  могут

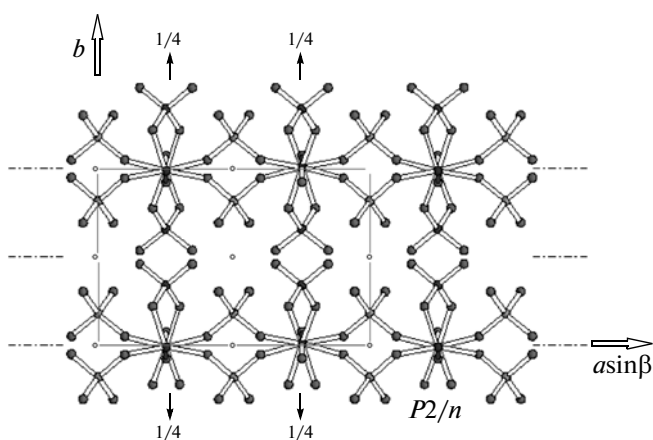


Рис. 6. Кристаллическая структура с пр. гр.  $P2/n$ , проекция структуры вдоль оси  $c$ .

существовать структурные модели, соединяющие оба типа беспорядка и дающие разнообразные и сложные суммарные картины распределения ВС.

Ориентация ВС в структурах рассматривается в [1, 2] во взаимосвязи с магнитными свойствами, поскольку отсутствие центра инверсии в октаэдре, упорядочение смещения магнитного иона и, как следствие, расположение ВС предопределяют возможность упорядочения  $3d^1$ -электрона по спине, следовательно, в данном семействе структурное упорядочение коррелирует с магнитным. Смещение центрального магнитного иона в октаэдрах цепочек по антипараллельному закону  $F(AF)$  с одинаковой ориентацией в цепочке используется в [2] для объяснения антиферромагнитных свойств: магнитные цепочки находятся в  $ac$ -плоскости и проходят перпендикулярно структурным цепочкам октаэдров через лежащие в слое немагнитные тетраэдры вдоль направления  $\mathbf{a}' \parallel (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ . Это имеет место в структуре с пр. гр.  $P2_1/c$  или  $P2/c$ . В структуре с пр. гр.  $Pc$  ВС имеют одинаковую полярную ориентацию ( $F$ ) в цепочках и во всей структуре и ту же ориентацию магнитных цепочек. В структурах второй подгруппы с пр. гр.  $P2/a$  и  $P2$  и их разупорядоченных комбинациях ВС ориентированы в цепочках друг на друга, то же характерно и для структур с группами  $P2/n$ ,  $P2$  и их комбинаций.

После завершения вывода структурных модификаций в семействе Sr-ванадил-ванадатов стало известно, что получены и исследованы разновидности для структур аналогичного семейства со свинцом,  $Pb_2V_3O_9$  и  $Pb_2As_2VO_9$  [6]. Структура  $Pb_2As_2VO_9$  отвечает выведенной структуре с пр. гр.  $P2_1/c$  с учетом иного выбора осей в дифракцион-

ном эксперименте [6], а две модификации  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  принадлежат подсемейству, в котором сохраняется только плоскость  $a$  из надгруппы  $I2/a$  и отдельный слой полярен, как в предсказанной структуре с пр. гр.  $Pc$ . В отличие от последней параметр  $b$  ячейки не укорачивается вдвое, а сохраняется, что в свою очередь обуславливает возникновение решеточной  $C$ -трансляции. В структуре при высокой температуре реализуется пр. гр.  $Cc$  (в нашей установке было бы  $Ia$ ). Для второй модификации при обычных условиях установлена структура с триклинной группой  $C1$  (подгруппой  $Cc$ ). В обеих структурах ВС упорядочены полярно “ферромагнитно”.

Исследование магнитных свойств в [6] проведено в строгом соответствии со структурными данными для каждого из  $\text{Pb}$ -ванадил-ванадатов. Оно показало, что  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  (пр. гр.  $C1$ ) обладает антиферромагнитными свойствами, в то время как для  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{VO}_9$  установлены парамагнитные свойства. Рассмотрение обменных взаимодействий [6] привело к выводу о расположении магнитных цепочек аналогично [1, 2] и предположению о нахождении неспаренного  $3d^1$ -электрона на  $d_{xy}$ -орбитали, что характерно для ванадильной группы. Экспериментальное исследование распределения электронной плотности по рентгенодифракционным данным с уточнением мультипольных заселенностей позволило бы напрямую установить заселенность  $d_{xy}$ -орбитали неспаренным  $3d^1$ -электроном иона  $\text{V}^{4+}$ , как это было установлено для антиферромагнитных структур, содержащих октаэдрически координированные ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  с расположением неспаренного  $3d^1$ -электрона на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали [7].

Из шести вариантов упорядочения спинов в суперячейке  $2 \times 1 \times 2$ , ферромагнитного  $F$  и пяти антиферромагнитных  $AF(1-5)$ , расчетом DFT [6] выделено наиболее выгодное антиферромагнитное упорядочение  $AF4$ . Оно может быть описано шубниковской группой симметрии, изоморфной исходной федоровской, с введением “реберной” черно-белой центрировки  $P'$  в направлении диагонали  $[\bar{1}01]$ . Все структуры выведенной второй подгруппы будут нестабильными в силу мостикового положения атома  $\text{O}$  между двумя ВС, как это указано в [6].

## ВЫВОДЫ

Выполнен тополого-симметричный анализ семейства структур  $\text{Sr}$ -ванадил-ванадатов  $\text{Sr}_2\text{VO}(\text{VO}_4)_2$ , и на основе соотношения группа–подгруппа предсказан ряд структур с различным упорядочением ванадильных связей. Для них даны параметры ячеек, пространственные группы и построены

проекции структур на основе предсказанных координат базисных атомов. Полученные результаты позволяют определять методами рентгеновской или электронной дифракции фазы данного семейства и идентифицировать структуру, для которой исследуются магнитные свойства. Правильность сделанных предсказаний подтверждается результатами в [6].

Выведенный закон строения показывает, что для структур семейства характерно разупорядочение в двух направлениях, что вполне может проявиться при получении новых составов. Как отмечено в [4], образование одной из упорядоченных в отношении распределения ВС структур с пр. гр.  $P2_1/c$  возможно при длительном отжиге. Из [6] следует, что изменение химического состава фаз, например замена  $\text{Sr}$  на более крупный и тяжелый атом  $\text{Pb}$ , приводит к формированию новых разновидностей, которые, однако, могут быть получены на основе принципа группа–подгруппа и принадлежат общему структурному семейству. Формированию более “простых” структур с меньшими по размеру ячейками способствует как продолжительная кристаллизация, способствующая упорядочению, так и более низкие температуры, что согласуется с принципами формирования политипов. Высокие температуры и быстрая закалка будут приводить к образованию разупорядоченных структур с большими параметрами, вплоть до полного беспорядка вдоль осей  $b$  и  $a$ .

Авторы выражают признательность О. Ментре за возможность ознакомиться с результатами структурных и магнитных исследований семейства свинцовых ванадил-ванадатов и ванадил-арсената и сделанные ценные замечания, особенно в отношении структур с неполярной ориентацией ВС, а также рецензенту за замечания в отношении интерпретации магнитных свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaul E.E., Rosner H., Yushankhai V. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 174417.
2. Ivanshin V.A., Yushankhai V., Sichelschmidt J. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 064404.
3. Feldman J., Muller-Buschbaum Hk. // Z. Naturforsch. B. 1995. B. 50. S. 43.
4. Черная В.В. // Синтез, структура и магнитные свойства сложных оксидов и оксофосфатов ванадия (III, IV). Автореферат дисс. канд. хим. наук. Москва. МГУ, 2010.
5. Dornberger-Schiff K. // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. B. 3. S. 2.
6. Mentre O., Koo H.-J., Whangbo M.-H. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 6929.
7. Belokoneva E.L., Gubina Yu.K., Forsyth J.B., Brown P.J. // Phys. Chem. Miner. 2002. V. 29. P. 430.