

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.311.32 + 548.4

Посвящается памяти Н.В. Белова

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РОМБООДРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ  
 $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ 

© 2011 г. В. А. Шуваева, К. А. Лысенко\*, М. Ю. Антипин\*

Институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

E-mail: v\_shuvaeva@mail.ru

\*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

Поступила в редакцию 29.03.2011 г.

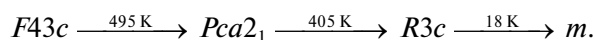
Определена кристаллическая структура ромбоэдрической фазы  $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ . Проведено сравнение со структурами  $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  и  $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ . Обсуждается влияние ионного радиуса атома галогена на структурные особенности кристаллов семейства борацита.

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения семейства борацита с общей формулой  $M_3\text{V}_7\text{O}_{13}X$ , где  $M$  — один из двухвалентных элементов Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn или Cd, а  $X$  — галоген Cl, Br или I, привлекают внимание исследователей благодаря своим сегнетоэлектрическим и магнитным свойствам. Информация об их строении и основных характеристиках, накопленная в результате многочисленных исследований, изложена в [1, 2]. К настоящему времени установлены температуры фазовых переходов и симметрия фаз практически всех известных борацитов, однако для ряда из них все еще отсутствует полная структурная информация, необходимая для выяснения общих закономерностей строения и связи свойств со структурными характеристиками этих веществ. Практически все эти соединения претерпевают серию фазовых переходов, при этом самой высокотемпературной является кубическая параэлектрическая фаза. Низкотемпературные фазы являются сегнетоэлектрическими, а ряд борацитов обладают ферро- и антиферромагнитными свойствами. Температуры фазовых переходов, структурные и диэлектрические характеристики борацитов существенно зависят от элементного состава этих соединений. Согласно имеющимся рентгеноструктурным данным, в процессе фазового перехода в параэлектрическую фазу происходят значительные изменения длин и геометрии связей металл–галоген, что не подтверждается исследованиями локальной структуры соединений [3]. Это свидетельствует о необходимости уточнения структурных моделей соединений этого класса.

На основе результатов анализа мессбауэровских спектров и оптических исследований [4]

установлено, что соединения ряда  $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  ( $\text{FeCl}$ -борацит) —  $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Br}$  ( $\text{FeBr}$ -борацит) —  $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$  ( $\text{FeI}$ -борацит) демонстрируют одну и ту же последовательность фазовых переходов, причем температуры фазовых переходов в этом ряду понижаются. В  $\text{FeBr}$ -бораците фазовые переходы происходят в следующей последовательности:



Полный структурный анализ проведен для ромбоэдрической фазы  $\text{FeCl}$ - и  $\text{FeI}$ -борацитов [5, 6], а для  $\text{FeBr}$ -борацита структурная информация об этой фазе отсутствует. Определение ее структуры важно для понимания влияния атома галогена на структурные особенности борацитов.

В настоящей работе, являющейся частью более широкого исследования особенностей дальнейшей и локальной структуры борацитов и их изменений при фазовых переходах, представлены результаты полного структурного анализа ромбоэдрической фазы  $\text{FeBr}$ -борацита и проведено ее сопоставление со структурой этой фазы в других Fe-содержащих борацитах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры эксперимента и уточнения структуры, а также кристаллографические характеристики исследованного кристалла приведены в табл. 1. Рентгенодифракционные данные были получены от образца без четкой огранки, но с формой, близкой к кубической с размером ребра около 0.2 мм. Отсутствие двойникования в отобранном образце было подтверждено рентгенографически на основании формы рефлексов при сканировании по  $\omega$ . Полученные в результате

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры кристалла Fe<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Br

Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбоэдрическая, <i>R3c</i> , 3
<i>a</i> , Å	8.6386(9)
<i>c</i> , Å	21.125(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1365.2(3)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	3.876
Излучение, λ, Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073
μ, мм <sup>-1</sup>	9.202
<i>T</i> , К	293
Размер образца, мм	0.2 × 0.2 × 0.2
Дифрактометр	Bruker Smart, CCD
Тип сканирования	ω
Учет поглощения, <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	Полуэмпирический по эквивалентам, 0.22, 0.34
θ <sub>max</sub> , град	55
Пределы <i>hkl</i>	−19 < <i>h</i> < 19, −19 < <i>k</i> < 19, −48 < <i>l</i> < 47
Число отражений: измененных/независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> )/ <i>R<sub>int</sub></i> /с <i>I</i> > 2 σ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	16 304/3577/2642 0.0445
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Число уточняемых параметров	75
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0505P)^2]$ , где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
<i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.095
<i>R</i> <sub>1</sub> по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.035
<i>S</i>	0.995
Программы	SAINT [7], SADABS[8], SHELXL97 [9]

уточнения координаты и анизотропные тепловые параметры атомов приведены в табл. 2.

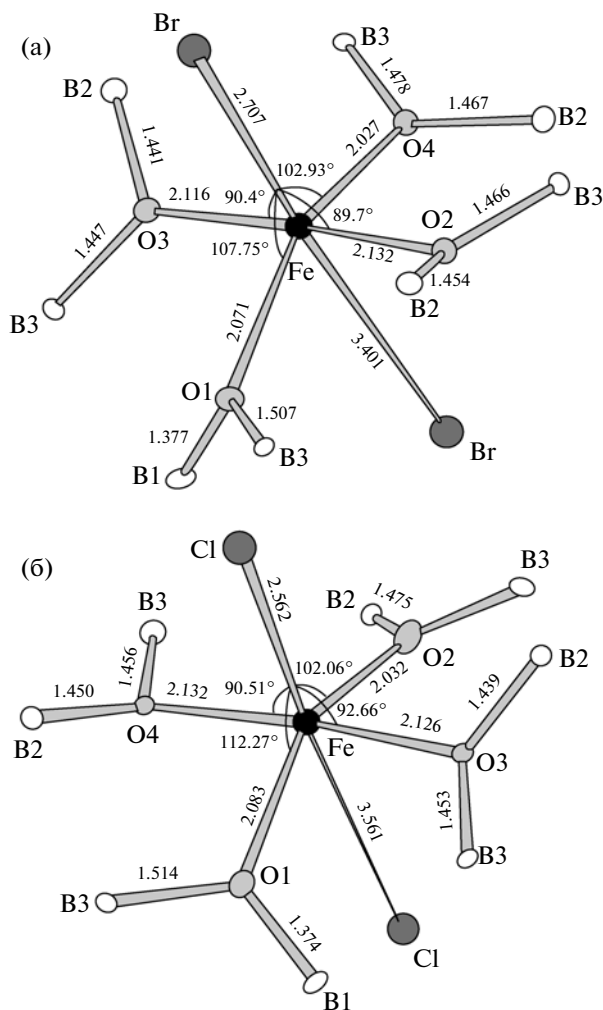
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Искажение структуры борацитов в низкотемпературных фазах по отношению к идеальной кубической модели характеризуется, в первую очередь, смещением атомов галогена и металла из идеальных кубических положений. Ранее на основе анализа структурных данных для ромбических и ромбоэдрических фаз широкого ряда борацитов было отмечено, что за исключением Си- и Ст-содержащих борацитов, величина относительного смещения атомов галогена и металла определяется радиусом атомов галогена, причем между этими величинами наблюдается линейная зависимость [10]. В ромбоэдрической фазе FeBr-борацита это смещение параллельно направлению [111] кубической фазы, а ромбоэдрическая ячейка имеет параметры  $a = 8.639 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60.07^\circ$ . Сравнение с параметрами этой фазы других Fe-содержащих борацитов показывает что они практически линейно зависят от ионного радиуса атома галогена, при этом с увеличением радиуса *a* растет, а  $\alpha$  уменьшается.

В ромбоэдрической фазе локальное окружение атома Br, образуемое шестью атомами Fe, характеризуется наличием трех коротких и трех длинных расстояний Br–Fe (2.71 и 3.40 Å), которые имеют промежуточные значения между соответствующими расстояниями в FeCl-бораците (2.56 и 3.55 Å) и FeI-бораците (2.90 и 3.22 Å) и примерно соответствуют расстояниям металл–галоген в CoBr- и NiBr-борацитах [11, 12]. С увеличением относительного смещения атомов металла и галогена связаны такие эффекты, как увеличение коэффициента преломления и повышение температуры перехода в кубическую фазу [4].

**Таблица 2.** Позиционные и тепловые параметры атомов в Fe<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Br

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>экв</sub>
Br1	0.33333	0.66667	0.93710(2)	0.0119(1)	0.0119(1)	0.0140(1)	0.0	0.0	0.00593(4)	0.01256(6)
Fe1	0.48547(3)	0.96998(4)	0.00706(1)	0.00721(7)	0.01073(8)	0.00946(6)	0.00329(7)	0.00195(6)	0.00520(6)	0.00882(4)
B1	0.66667	0.33333	0.9452(2)	0.0050(5)	0.0050(5)	0.014(1)	0.0	0.0	0.0025(2)	0.0081(4)
B2	0.1024(2)	0.8995(2)	0.98314(8)	0.0054(4)	0.0058(4)	0.0072(4)	0.000(4)	0.0002(4)	0.0026(4)	0.0062(2)
B3	0.1652(2)	0.8356(2)	0.09418(9)	0.0046(4)	0.0042(4)	0.0051(5)	0.0009(4)	0.0000(4)	0.0011(4)	0.0051(2)
O1	0.6684(1)	0.1752(1)	0.94920(6)	0.0066(3)	0.0068(3)	0.0112(3)	0.0013(3)	0.0013(3)	0.0035(3)	0.0081(1)
O2	0.6939(2)	0.9200(2)	0.03290(6)	0.0088(4)	0.0089(4)	0.0076(3)	0.0014(3)	0.0011(3)	0.0053(3)	0.0081(1)
O3	0.2889(1)	0.0295(1)	0.97486(6)	0.0056(3)	0.0072(3)	0.0088(3)	0.0009(3)	0.0000(3)	0.0023(3)	0.0076(1)
O4	0.35601	0.88811	0.09094	0.00655	0.00966	0.00724	0.00056	0.00033	0.00408	0.00780
O5	0.0	0.0	0.0	0.0046(3)	0.0046(3)	0.0075(5)	0.0	0.0	0.0023(1)	0.0055(2)



Ближнее окружение атомов Fe в  $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Br}$  (а) и  $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  (б).

На рисунке показано ближайшее окружение атомов металла и приведены межатомные расстояния и углы между связями в ромбоэдрической фазе FeBr-борацита в сравнении с соответствующими параметрами FeCl-борацита, исследованного ранее [5]. Данные для FeI-борацита не смогли использовать при анализе, поскольку координаты отдельных атомов кислорода, приведенные в [6], по-видимому, ошибочны, и длины связей Fe—O выходят за пределы разумных значений. Атомы Fe координированы двумя атомами Br, образуя короткую связь с одним из них, и четырьмя атомами кислорода, лежащими вблизи плоскости, проходящей через атом Fe и перпендикулярной связи Fe—Br. Атомы кислорода, входящие в окружение Fe, имеют связи с двумя атомами В, вместе с которыми образуют борокислородный каркас структуры. Помимо этих атомов в каркас входит еще один атом кислорода, координированный четырьмя атомами бора.

Сравнение с FeCl-борацитом показывает, что при уменьшении длины связи металл—галоген длины связей Fe—O несколько возрастают, а также заметно увеличивается и их отклонение от планарности, что указывает на ослабление связей металл—кислород. Ранее указывалось, что геометрия этих связей определяется в основном типом атома металла, но в данном случае очевидно влияние на нее атомов галогена.

Связи В—О в FeBr-бораците близки к соответствующим величинам в других кристаллах семейства борацита, что свидетельствует о жесткости борокислородного каркаса.

Тепловые смещения всех атомов в высокой степени изотропны. Атомы Br имеют несколько завышенные значения тепловых параметров по сравнению с остальными атомами, что характерно для структур этого типа. Следует отметить, что ранее при уточнении ряда фаз борацитов наблюдались сильно анизотропные тепловые смещения атомов металла [13], что может служить признаком разупорядоченности структуры. Однако в данном случае таких признаков обнаружено не было.

Работа выполнена при поддержке целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы 2009–2010 годы” (проект 2.2.1/3690).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nelmes R. J. // J. Phys. C, Solid State Phys. 1974. V. 7. P. 3840.
2. Castellanos-Guzman A.G., Czank M., Campa-Molina J. et al. // Ferroelectrics. 2002. V. 267. P. 229.
3. Nedoseikina T.I., Shuvaeva V.A., Pirog I.V. et al. // Ferroelectrics. 2003. V. 284. P. 349.
4. Schmid H., Trooster J.M. // Solid State Commun. 1967. V. 5. P. 31.
5. Mendoza Alvarez M.E., Yvon K., Depmeler W., Schmid H. // Acta Cryst. C. 1985. V. 41. P. 1551.
6. Kubel F. // Ferroelectrics. 1994. V. 160. P. 61.
7. SMART V5.051 and SAINT V5.00, Area detector control and integration software; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 1998.
8. Sheldrick G.M. SADABS; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 1997.
9. Sheldrick G. M. SHELXTL97, Vers. 5.10; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 1997.
10. Kubel F., Janner A.-M. // Acta Cryst. C. 1993. V. 49. P. 657.
11. Kubel F., Mao S. Y. // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 1167.
12. Abrahams S.C., Bernstein J.L., Svensson C. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 1912.
13. Mao S. Y., Kubel F., Schmid H. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 692.