

СРАВНЕНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА, СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИБОРАТОВ Cu_2MBO_5 (M = Cr, Fe, Mn) СО СТРУКТУРОЙ ЛЮДВИГИТА

Е. М. Мошкина^{a*}, *Н. А. Бельская*^b, *М. С. Моложеев*^{a,c,d}, *А. Ф. Бовина*^a,
К. А. Шабанова^{e,f}, *Д. Кох*^{e,f}, *Ю. В. Сереткин*^{g,h}, *Д. А. Великанов*^a, *Е. В. Еремин*^a,
А. С. Крылов^a, *Л. Н. Безматерных*^a

^a *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036 Красноярск, Россия*

^b *Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

^c *Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

^d *Дальневосточный государственный университет путей сообщения
680000, Хабаровск, Россия*

^e *Сибирский государственный университет науки и технологий
660037, Красноярск, Россия*

^f *Федеральный исследовательский центр Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

^g *Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^h *Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 7 июля 2022 г.,
после переработки 14 августа 2022 г.
Принята к публикации 16 августа 2022 г.

Монокристаллы медных оксиборатов со структурой людовигита Cu_2MBO_5 (M = Cr, Fe, Mn) с разными замещениями в трехвалентной подсистеме были получены из растворов-расплавов на основе Bi_2O_3 – MoO_3 – Na_2O – B_2O_3 . Проведено подробное сравнение структурных свойств полученных соединений с помощью методов рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. С помощью данных методик также проанализирована степень катионного упорядочения в данных людовигитах. Представлены и проанализированы температурные и полевые зависимости намагниченности полученных людовигитов Cu_2MBO_5 (M = Cr, Fe, Mn).

*Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.*

DOI: 10.31857/S0044451023010030

EDN: NMXIAV

1. ВВЕДЕНИЕ

Медные оксибораты со структурой людовигита $\text{Cu}_2\text{M}^{3+}\text{BO}_5$ (M — ион переходного металла) могут быть выделены в отдельный подкласс в рамках своего семейства вследствие понижения сим-

* E-mail: ekoles@iph.krasn.ru

метрии с ромбической до моноклинной, $P_{nma} \rightarrow P2_1/c$, относительно структуры природного минерала людовгита, что вызвано эффектом Яна–Теллера катиона Cu^{2+} . Известно около десятка медьсодержащих людовгитов с гомометаллической (катион одного типа) и гетерометаллической (твердые растворы) трехвалентной подсистемой, а именно $M = \text{Al}^{3+}$ [1–3], Ga^{3+} [1–4], Fe^{3+} [4, 5], Mn^{3+} [6, 7], Cr^{3+} [8], $(\text{Sn}_{0.5}^{4+}\text{Cu}_{0.5}^{2+})^{3+}$ [9], $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)^{3+}$ [10], $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)^{3+}$ [11], $(\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x)^{3+}$ [12, 13]. Структура людовгита является квазидвумерной, содержит четыре неэквивалентных катионные позиции, которые с разной вероятностью, в зависимости от сорта, заняты двух- и трехвалентными ионами. Распределение разновалентных катионов по неэквивалентным позициям в сильной степени влияет на свойства людовгитов.

Медные людовгиты с различными катионами в трехвалентной подсистеме являются объектами ряда недавних исследований [7, 8, 14–16]. Выявлены новые свойства, позволяющие отнести людовгиты к функциональным материалам с потенциальной возможностью применения в будущем. В людовгите Cu_2MnVO_5 обнаружены аномальная нелинейная зависимость магнитострикции [15] и вращательный магнитокалорический эффект [16], хромсодержащий Cu_2CrVO_5 является мультиферроиком и обладает достаточно высокой для квазидвумерных материалов температурой магнитного упорядочения ($T_C \approx 120 \text{ K}$) [8]. Структурные и магнитные свойства Cu_2FeVO_5 демонстрируют высокую чувствительность к используемой методике роста, проявляющуюся в различном распределении магнитных катионов по неэквивалентным позициям и, как следствие, изменении последовательности фазовых переходов [5, 17].

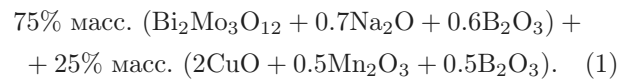
Ввиду значительной анизотропии роста людовгитов, одним из наиболее подходящих методов для получения монокристаллов данных соединений является использованный в данной работе раствор-расплавный метод, о чем свидетельствует ряд работ, в том числе ранние [5, 17]. Хром-медный людовгит ранее был лишь в виде поликристаллического образца, полученного методом твердофазной реакции [8].

В данной работе представлены результаты изучения процесса кристаллообразования с использованием раствор-расплавного метода, сравнение структурных и магнитных свойств Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 с привлечением методов рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и магнитометрии.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

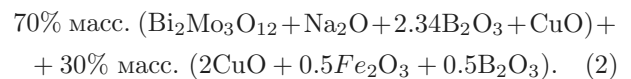
2.1. Раствор-расплавный синтез

Для получения монокристаллических образцов людовгитов Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 использовался раствор-расплавный метод. Образцы выращивались при атмосферном давлении с использованием резистивной печи, оснащенной карбид-кремниевыми нагревателями. Рабочий температурный диапазон составляет $T = 750\text{--}1100^\circ\text{C}$. Растворы-расплавы для каждого отдельного эксперимента готовились в платиновом тигле ($V = 100 \text{ cm}^3$) при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ путем последовательного сплавления компонентов растворимого и растворителя. Приготовленные растворы-расплавы гомогенизировались в течение 3 ч при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$. Затем оценивалось кристаллообразование в приготовленных растворах-расплавах, изучались последовательности высокотемпературных кристаллизующихся фаз в широком температурном диапазоне. Для выращивания монокристаллических образцов людовгитов после поисковой стадии температура в печи сначала снижалась быстро, со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$, до определенной температуры T_{start} , далее медленно, со скоростями $1\text{--}4^\circ\text{C}/\text{сут}$. После окончания этапа роста выросшие монокристаллы отделялись от остатков раствора-расплава с помощью травления в 20-процентном водном растворе азотной кислоты HNO_3 . Для выращивания людовгита Cu_2MnVO_5 — наиболее исследованного из представленных в данной работе — использовалась раствор-расплавная система, аналогичная приведенной в работе [6]:



Температура насыщения данной системы составила $T_{sat} = 865^\circ\text{C}$. Рост производился в течение 7 суток, с понижением температуры в печи со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{сут}$ от стартовой температуры $T_{start} = 855^\circ\text{C}$.

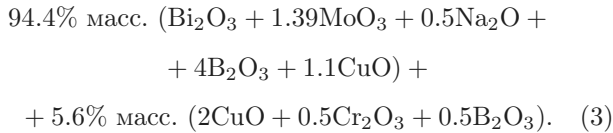
Раствор-расплавная система для выращивания людовгита Cu_2FeVO_5 имела вид



Температура насыщения раствора-расплава составила $T_{sat} = 935^\circ\text{C}$ при стартовой температуре $T_{start} = 925^\circ\text{C}$. Скорость понижения температуры на стадии роста $4^\circ\text{C}/\text{сут}$, процесс роста также составил 7 сут. Выросшие монокристаллы в виде чер-

ных удлиненных призм обладают максимальными размерами $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$.

Раствор-расплавная система, в которой кристаллизуется искомая фаза Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита, имела вид



Кристаллы Cu_2CrVO_5 в виде темных (в тонком слое зелено-коричневых) мелких вытянутых призм были получены методом спонтанной кристаллизации из раствор-расплавной системы (3). Стартовая температура была выбрана $T_{\text{start}} = 850^\circ\text{C}$, темп снижения температуры составил $dT/dt = 1^\circ\text{C}/\text{сут}$, процесс роста занял 7 сут.

2.2. Рентгеновская дифракция на монокристаллах

Кристаллическая структура монокристаллических образцов людвигитов Cu_2FeVO_5 и Cu_2CrVO_5 исследовалась с помощью метода рентгеновской дифракции при комнатной температуре с использованием дифрактометра SMART APEX II (излучение MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Структуры были решены (т.е. определены координаты атомов и расстояния между ними) прямым методом с помощью программного пакета SHELXS и уточнены с помощью анизотропного подхода для всех атомов с использованием программы SHELXL [18]. Структурный тест для выявления потерянных симметричных элементов и возможных пустот был выполнен с использованием программы PLATON [19].

Кристаллическая структура людвигита Cu_2MnVO_5 также была исследована с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD) на монокристалле. Массив дифракционных данных был накоплен при комнатной температуре на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Geminic CCD-детектором (излучение MoK_α , графитовый монохроматор, коллиматор 0.5 мм). Обработка полученных данных проводилась с использованием пакета программ CrysAlisPro 171.38.43. Коррекция на поглощение проводилась полуэмпирическим методом мультисканирования. Структура была решена прямым методом и уточнена с помощью анизотропного подхода программного пакета SHELXS.

2.3. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Для контроля химического состава синтезированных образцов был использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Монокристаллические образцы Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 были закреплены на алюминиевом столике при помощи двухстороннего углеродного скотча. Затем столик с приклеенными образцами был помещен в рабочую камеру сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU3500 (Япония) со встроенным энергодисперсионным детектором Bruker XFlash 6160 (Германия). Для получения электронных микрофотографий было установлено ускоряющее напряжение 20 кВ и яркость катода 60 усл. ед., и для всех последующих снимков оно не менялось. Наблюдение велось в режиме обратно-отраженных электронов.

2.4. Комбинационное рассеяние света

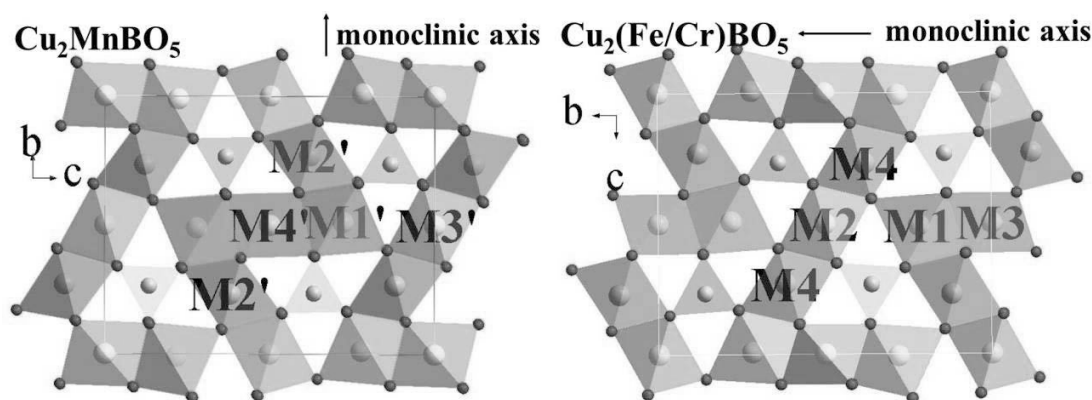
Спектры комбинационного рассеяния монокристаллических образцов оксиборатов Cu_2MBO_5 ($M = \text{Cr, Fe, Mn}$) со структурой людвигита были получены при комнатной температуре в спектральном диапазоне $20\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 (Horiba, France) с тройным монохроматором в режиме вычитания дисперсии. Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} (это разрешение было достигнуто при использовании решеток с 1800 штр./мм и щелями 100 мкм) при плотности точек $3 \text{ пикселя/см}^{-1}$. Спектр возбуждался излучением твердотельного одномодового лазера Spectra-Physics Excelsior-532-300-CDRH (USA) с длиной волны 532 нм и мощностью не более 1 мВт на образце. Рассеянное излучение собиралось микроскопом на базе Olympus BX-41 через объектив Olympus MPlan50x с числовой апертурой $N.A. = 0.75$. Время накопления одного спектра составляло около 15 мин.

2.5. Магнитные свойства

Температурные и полевые зависимости намагниченности людвигитов Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 были исследованы с помощью установки PPMS-9 (центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) в температурном диапазоне $4.2\text{--}300 \text{ К}$ в магнитных полях до 90 кЭ .

Таблица 1. Пространственная группа, координационное число Z и параметры кристаллической решетки оксиборатов Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

| Хим. ф. | Cu_2MnBO_5 | Cu_2FeBO_5 | Cu_2CrBO_5 | Cu_2CrBO_5 [8] |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Пр. гр., Z | $P2_1/c$ (14), 4 | $P2_1/c$ (14), 4 | $P2_1/c$ (14), 4 | $P2_1/c$ (14), 4 |
| a , Å | 3.14(1) | 3.1199(0) | 3.0606(2) | 3.0543(3) |
| b , Å | 9.3973(2) | 12.0244(1) | 11.9982(8) | 12.1788(1) |
| c , Å | 12.0242(3) | 9.4859(1) | 9.4481(6) | 9.4129(1) |
| β | $92.26(0)^\circ$ | $96.95(0)^\circ$ | $95.55(0)^\circ$ | $94.56(6)^\circ$ |
| V , Å ³ | 354.53(3) | 353.24(3) | 345.32(5) | 349.032(6) |

Рис. 1. (В цвете онлайн) Кристаллические структуры соединений Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

3. СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛЮДВИГИТОВ Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

Для всех полученных людвигитов состава Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) было проведено измерение их свойств методом XRD на монокристалле при комнатной температуре. Для каждого соединения структура была решена в деталях, в процессе чего были определены параметры решетки, координаты атомов. В табл. 1 приведены параметры и объем элементарной ячейки для каждого из соединений, здесь же, в дополнение, приведены данные для соединения Cu_2CrBO_5 , полученного твердофазным методом в работе [8]. Стоит отметить, что замещение в трехвалентной подсистеме не ведет к смене пространственной группы.

Для всего семейства медных оксиборатов установлено, что элементарная ячейка имеет моноклинную симметрию с пространственной группой $P2_1/c$. Заметим, что все полученные оксибораты обладают общими структурными особенностями: цепочки октаэдрически координированных ионов металлов, которые занимают несколько кристаллографи-

чески неэквивалентных позиций, соединяются общими ребрами, образуя «зигзагообразные стенки» или «плоскости» вдоль короткой кристаллографической оси. Такие структурные элементы связаны через цепочки тригональных BO_3 -групп и общие атомы кислорода (рис. 1). Несмотря на это, Cu_2MnBO_5 не является изоструктурным по отношению к Cu_2FeBO_5 и Cu_2CrBO_5 , хотя и имеет схожий мотив кристаллической структуры (рис. 1). Установлено, что разница между ними связана с различными направлениями моноклинной оси b (рис. 1), что приводит к различным деформациям элементарной ячейки. В частности, это приводит к изменению длин связей (табл. 2).

Из табл. 1 видно, что все полученные соединения имеют небольшой кристаллографический параметр решетки, около 3 Å. По мере уменьшения радиуса замещающего иона ($\text{Mn}^{3+} = 0.7 \text{ Å}$, $\text{Fe}^{3+} = 0.69 \text{ Å}$, $\text{Cr}^{3+} = 0.61 \text{ Å}$) вдоль «короткого» кристаллографического направления (a) происходит сжатие, в то время как другие параметры кристаллической решетки испытывают немонотонные изменения, как, например, параметр b или параметр c , который, в зависимости от радиуса трехвалентного иона, по-

Таблица 2. Длины основных связей металл-кислородных октаэдров людвицитов Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

| Cu_2MnBO_5 | Cu_2FeBO_5 | Cu_2CrBO_5 | Cu_2CrBO_5 [8] |
|--|---|--|--|
| M1(M1')-O1 1.9032(17) | M1-O3 1.9396(90) | M1-O2 1.9237(49) | M1-O2 1.855(3) |
| M1(M1')-O2 1.9492(18) | M1-O1 1.9451(101) | M1-O4 1.9832(49) | M1-O2 1.855(3) |
| M1(M1')-O5 2.0208(18) | M1-O5 1.9792(95) | M1-O1 1.9995(39) | M1-O4 1.977(4) |
| M1(M1')-O3 2.0275(17) | M1-O4 1.9792(86) | M1-O5 1.9997(46) | M1-O4 1.977(4) |
| M1(M1')-O5 2.3969(19) | M1-O3 2.4803(93) | M1-O1 2.4379(43) | M1-O4 2.911(4) |
| M1(M1')-O3 2.5046(17) | M1-O5 2.5266(104) | M1-O5 2.4749(49) | M1-O4 2.911(4) |
| $\langle \text{M1-O} \rangle$ 2.134 | $\langle \text{Cu1-O} \rangle$ 2.142 | $\langle \text{M1-O} \rangle$ 2.136 | $\langle \text{M1-O} \rangle$ 2.248 |
| Δ (M1) 0.0116 | Δ (M1) 0.0144 | Δ (M1) 0.0114 | Δ (M1) 0.044 |
| M2(M4')-O2 1.9165(18) | M2-O1 1.912(98) | M2-O5 1.9437(48) | M2-O1 1.966(4) |
| M2(M4')-O2 1.9165(18) | M2-O1 1.912(98) | M2-O5 1.9437(48) | M2-O1 1.966(4) |
| M2(M4')-O3 1.9626(16) | M2-O2 1.9279(75) | M2-O4 1.9662(46) | M2-O5 2.042(4) |
| M2(M4')-O3 1.9626(16) | M2-O2 1.9279(75) | M2-O4 1.9662(46) | M2-O5 2.042(4) |
| M2(M4')-O2 2.6127(19) | M2-O2 2.4039(82) | M2-O4 2.494(5) | M2-O4 2.388(5) |
| M2(M4')-O2 2.6127(17) | M2-O2 2.4039(82) | M2-O4 2.494(5) | M2-O4 2.388(5) |
| $\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.164 | $\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.081 | $\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.135 | $\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.132 |
| Δ (M2) 0.0216 | Δ (M2) 0.012 | Δ (M2) 0.0142 | Δ (M2) 0.0074 |
| M3(M3')-O1 1.9551(16) | M3-O3 1.9576(104) | M3-O2 1.9722(48) | M3-O1 1.877(3) |
| M3(M3')-O1 1.9551(16) | M3-O3 1.9576(104) | M3-O2 1.9722(48) | M3-O2 1.904(3) |
| M3(M3')-O4 1.9952(17) | M3-O4 1.9719(75) | M3-O3 2.0156(43) | M3-O3 2.018(4) |
| M3(M3')-O4 1.9952(17) | M3-O4 1.9719(75) | M3-O3 2.0156(43) | M3-O4 2.045(4) |
| M3(M3')-O4 2.4484(16) | M3-O4 2.2727(82) | M3-O3 2.3464(47) | M3-O3 2.455(5) |
| M3(M3')-O4 2.4484(16) | M3-O4 2.2727(82) | M3-O3 2.3464(47) | M3-O4 2.983(4) |
| $\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.133 | $\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.067 | $\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.111 | $\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.214 |
| Δ (M3) 0.011 | Δ (M3) 0.0049 | Δ (M3) 0.0063 | Δ (M3) 0.0315 |
| M4(M2')-O1 1.9067(17) | M4-O5 1.9293(98) | M4-O2 1.9723(47) | M4-O2 1.943(4) |
| M4(M2')-O2 1.9081(18) | M4-O1 1.9428(83) | M4-O1 1.9909(47) | M4-O1 1.972(4) |
| M4(M2')-O5 2.0098(18) | M4-O4 2.0014(80) | M4-O3 2.0051(48) | M4-O5 1.990(4) |
| M4(M2')-O4 2.0103(18) | M4-O2 2.0126(94) | M4-O4 2.0284(47) | M4-O2 1.998(4) |
| M4(M2')-O1 2.2084(17) | M4-O1 2.1246(94) | M4-O4 2.0365(51) | M4-O3 2.029(4) |
| M4(M2')-O2 2.2813(18) | M4-O4 2.4018(89) | M4-O2 2.0421(51) | M4-O1 2.036(4) |
| $\langle \text{M4-O} \rangle$ 2.054 | $\langle \text{M4-O} \rangle$ 2.069 | $\langle \text{M4-O} \rangle$ 2.012 | $\langle \text{M4-O} \rangle$ 1.995 |
| Δ (M4) 0.0048 | Δ (M4) 0.0061 | Δ (M4) 0.0001 | Δ (M4) 0.0002 |

Примечание. Жирным шрифтом приведены средняя длина связи $\langle \dots \rangle$ и степень искажения Δ в октаэдре.

чти не меняется. Другими словами, короткое кристаллографическое направление является наиболее чувствительным к ионному радиусу трехвалентного иона, как было показано и в работе [20].

В табл. 3 приведены парциальные заселенности по позициям кристаллической решетки (по данным XRD на монокристалле). Во всех кристаллических

структурах можно выделить позицию M4, которую преимущественно занимают ионы одного сорта. Кроме этого, анализ валентных состояний методом сумм валентных связей (bond valence sum, BVS) показал, что эту позицию занимают ионы замещения в трехвалентном состоянии. Метод сумм валентных связей позволяет определить зарядовое состояние на

Таблица 3. Парциальные заселенности узлов кристаллической решетки по данным XRD на монокристалле

| Крист. поз. | Cu_2MnBO_5 | Cu_2FeBO_5 | Cu_2CrBO_5 | Cu_2CrBO_5 [8] |
|------------------|---|---|----------------------------|--------------------------------|
| M1 (4e) | 0.68Cu+0.32Mn | Cu | Cu | Cu |
| M2 (2a) | 0.77Cu+0.23Mn | Cu | Cu | Cu |
| M3 (2d) | 0.71Cu+0.29Mn | 0.54Cu+0.46Fe | Cu | Cu |
| M4 (4e) | 0.01Cu+0.99Mn | 0.15Cu+0.85Fe | Cr | Cr |
| Хим. фор. по XRD | $\text{Cu}_{1.43}\text{Mn}_{1.57}\text{BO}_5$ | $\text{Cu}_{1.92}\text{Mn}_{1.08}\text{BO}_5$ | Cu_2CrBO_5 | Cu_2CrBO_5 |

Примечание. В первой колонке в скобках приведены кратность позиции Уайкова и ее тип.

Таблица 4. Анализ кристаллических узлов с учетом валентных состояний (BVS), параметра октаэдрических искажений (Δ) и эффективных ионных радиусов (R_{ion})

| Ион | Cr [8] | | Cr | | Fe | | Mn | |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $R_{ion}, \text{\AA}$ | 0.61 | | 0.61 | | 0.69 | | 0.77 | |
| | BVS (Cr) | Δ | BVS (Cr) | Δ | BVS (Fe) | Δ | BVS (Mn) | Δ |
| M1 | — | 0.044 | 2 | 0.011 | — | 0.014 | 2.5 | 0.012 |
| M2 | — | 0.007 | 2 | 0.014 | — | 0.012 | 3 | 0.022 |
| M3 | — | 0.031 | 2 | 0.006 | 3 | 0.005 | 2.5 | 0.011 |
| M4 | 3 | 0.00026 | 3 | 0.00016 | 3 | 0.00611 | 3 | 0.0048 |

конкретном узле по межионным расстояниям:

$$r = \sum_{i=1}^6 \exp \frac{R_0 - R_i}{b},$$

где $b = 0.37$ — безразмерная величина, R_i — среднее расстояние от узла до ближайшей связи, $R_0(\text{Cu}^{2+}) = 1.679 \text{\AA}$, $R_0(\text{Mn}^{2+}) = 1.79 \text{\AA}$, $R_0(\text{Mn}^{3+}) = 1.76 \text{\AA}$, $R_0(\text{Fe}^{2+}) = 1.734 \text{\AA}$, $R_0(\text{Fe}^{3+}) = 1.759 \text{\AA}$, $R_0(\text{Cr}^{2+}) = 1.73 \text{\AA}$, $R_0(\text{Cr}^{3+}) = 1.724 \text{\AA}$ [21]. Также нужно отметить, что позиция M4 располагается между боратыми группами B^{3+}O_3 (см. рис. 1) и имеет наименьший параметр октаэдрического искажения

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_i \left[\frac{R_i - \bar{R}}{\bar{R}} \right]^2,$$

где R_i — межионное расстояние $\text{Me}-\text{O}$ в \AA , а \bar{R} — среднее межионное расстояние $\text{Me}-\text{O}$ в \AA . Результаты расчетов BVS и Δ приведены в табл. 4 в сравнении с результатами для Cu_2CrBO_5 [8].

В табл. 3 также приведены химические формулы полученных соединений по данным XRD на монокристалле. Как видно, соотношение Cu/Mn в медь-марганцевом людовигите значительно отличается от 2. Однако данное несоответствие вызвано лишь близостью рентгеновских факторов рассеяния данных атомов, что значительно уменьшает точность определения реального соотношения Cu/Mn

с помощью данной методики. В работах [6, 7] было показано, что реальное соотношение Cu/Mn в данном соединении близко к 2.

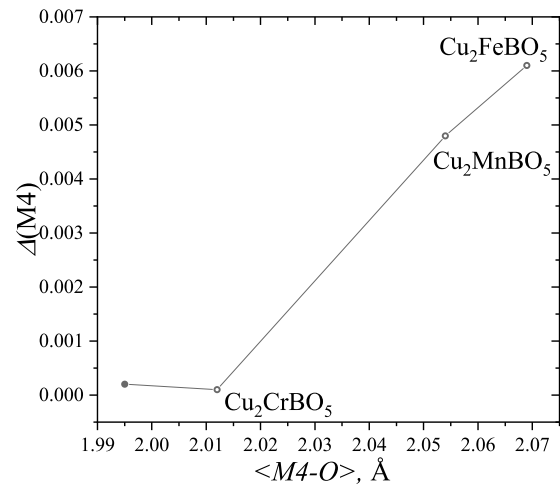


Рис. 2. Зависимость параметра октаэдрического искажения от среднего межионного расстояния позиции M4 для семейства людовигитов Cu_2MBO_5 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Темным кружком обозначено значение Δ для Cu_2CrBO_5 из работы [8]

На рис. 2 показана линейная зависимость параметра октаэдрического искажения Δ от среднего межионного расстояния позиции M4, которую преимущественно занимают трехвалентные ионы. Темным кружком приведены значения для Cu_2CrBO_5 , ко-

торые были рассчитаны согласно данным из работы [8]. В дополнение к вышесказанному нужно отметить, что плоскости, сформированные позициями, которые заняты в основном двухвалентными ионами, разделены плоскостями, сформированными из позиций, которые стремятся занять трехвалентные ионы, которые, в свою очередь, чередуются с группами $V^{3+}O_3$, как показано на рис. 1.

Кроме этого, для всех трех соединений можно выделить подструктуры с наибольшим и наименьшим межионным расстоянием, такие как М4-М2-М4 с межионным расстоянием около 2.9 Å (далее назовем эти подструктуры четными) и М1-М3-М1 с межионным расстоянием около 3.3 Å (нечетные). Для $M = Cr, Mn$ нечетные подсистемы формируются преимущественно ионами двухвалентной подсистемы, в то время как четные подсистемы заняты либо трехвалентными ионами, либо ионами смешанной валентности. Благодаря такому зарядовому упорядочению, можно ожидать разнообразия магнитного поведения в данных соединениях.

Необходимо отметить значительные различия длин связей оксибората Cu_2CrBO_5 , полученного методом твердофазного синтеза в работе [8], и аналогичного соединения, полученного раствор-расплавным методом в настоящей работе. Наиболее сильно эта разница проявляется при анализе октаэдрических позиций $\langle M1-O \rangle$ и $\langle M3-O \rangle$, полностью занятых катионами Cu^{2+} : в соединении, полученном в [8], наблюдается аномальное увеличение длинной связи бипирамидального искаженного октаэдра до 2.911 Å, в то время, как данная величина для остальных людвицитов (включая Cu_2CrBO_5 , полученный в данной работе) не превышает 2.53 Å; октаэдрическая позиция $\langle M3-O \rangle$ в хром-медном борате [8] вовсе испытывает иной тип искажения — значительно увеличивается одна из длинных связей октаэдра (до 2.983 Å), вторая (2.455 Å) слабо увеличивается относительно данных, полученных в настоящей работе, и симметрия искажения становится близка к пирамидальной (см. табл. 2). Симметрия и длины связей октаэдрической позиции $\langle M4-O \rangle$, полностью занятой катионами Cr^{3+} , для образцов Cu_2CrBO_5 , полученных разными методами, хорошо согласуются между собой.

4. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА Cu_2MBO_5 ($M = Cr, Fe, Mn$)

Спектры КР монокристаллических образцов оксиборатов Cu_2MBO_5 ($M = Cr, Fe, Mn$) со структурой людвигита представлены на рис. 3. Проведено

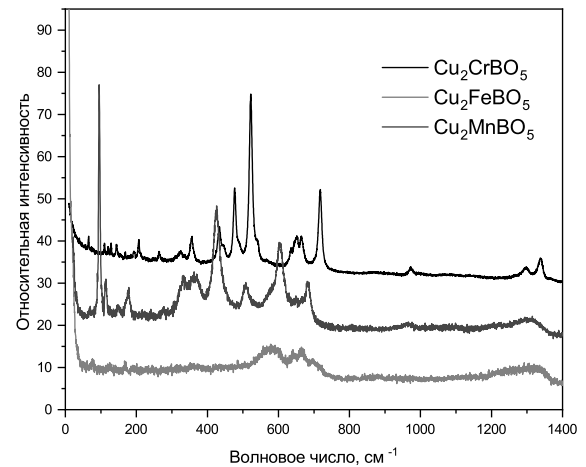


Рис. 3. (В цвете онлайн) Спектры КР неориентированных монокристаллических образцов людвицитов Cu_2FeBO_5 (красный), Cu_2MnBO_5 (синий) и Cu_2CrBO_5 (черный)

качественное сравнение спектров КР всех трех соединений. Различие в относительной интенсивности спектров сигнал/шум обусловлено окраской образцов: Cu_2FeBO_5 , Cu_2MnBO_5 — черный цвет, Cu_2CrBO_5 — темно-коричневый (соотношение сигнал/шум значительно выше). Ранее [13] при исследовании концентрационного фазового перехода между фазами $Cu_2Mn_{1-x}Ga_xBO_5$ в твердых растворах $Cu_2Mn_{1-x}Ga_xBO_5$ было показано, что при переходе от катионно-упорядоченной фазы марганцевого бората, где катион Mn^{3+} преимущественно находится в позиции М4, в фазу галлиевого, где Ga^{3+} находится в двух позициях в смеси с Cu^{2+} , со значительно большим катионным беспорядком, значительно изменяются и спектры КР. Достаточно узкие отдельно стоящие линии фазы Cu_2MnBO_5 спектрального диапазона октаэдрических колебаний ($200-700\text{ см}^{-1}$) переходят в значительно уширенные полосы с явным уменьшением относительной интенсивности. При сравнении полученных в данной работе спектров КР образцов Cu_2FeBO_5 , Cu_2MnBO_5 и Cu_2CrBO_5 , было обнаружено, что спектр хромового бората, несмотря на большее сходство по положениям центров и ширины спектрального диапазона колебаний октаэдров $Me-O$ с железным людвицитом (они изоструктурны и обладают одним направлением моноклинной оси), все же характеризуется весьма узкими отдельно стоящими линиями, соответствующими высокой степени катионного упорядочения в данном соединении. Группы линий КР людвигита Cu_2FeBO_5 , объединенные в широкие спектральные полосы в области октаэдрических колебаний ($200-700\text{ см}^{-1}$), напротив, отражают факт катионного

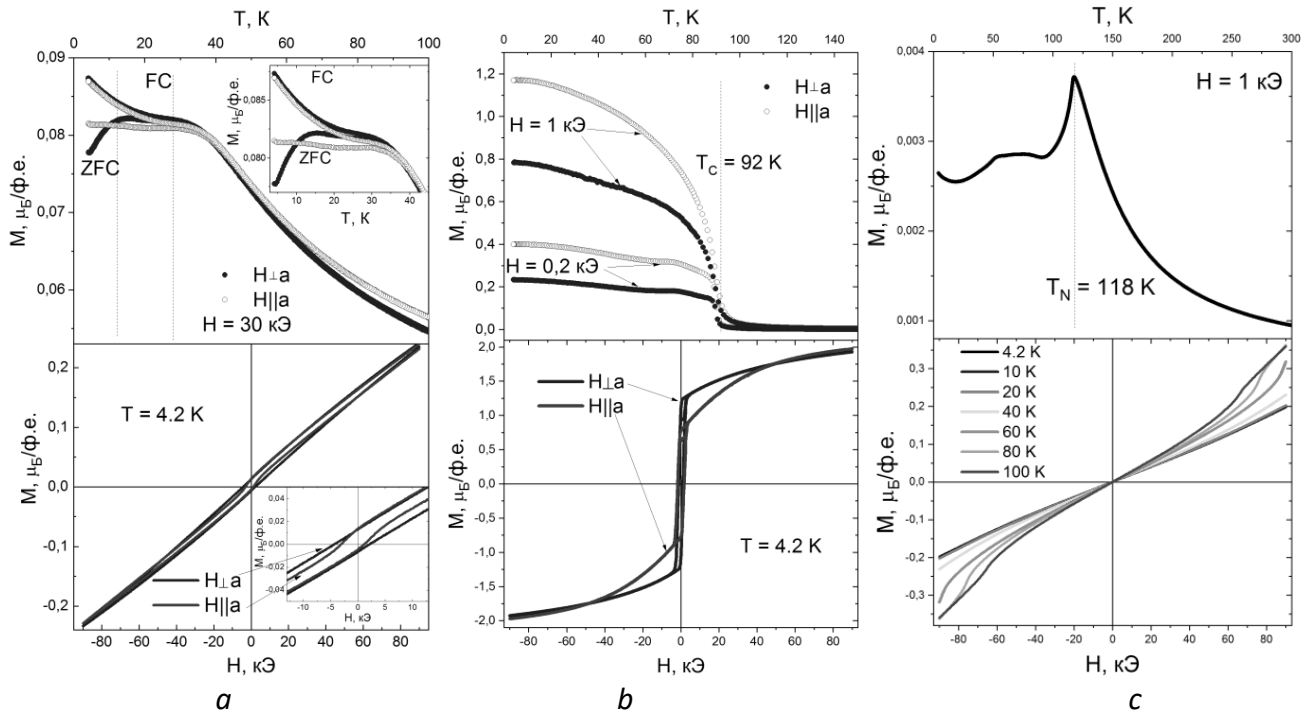


Рис. 4. (В цвете онлайн) Температурные и полевые зависимости намагниченности людвигов Cu_2FeVO_5 при $H = 30$ кЭ (а), Cu_2MnVO_5 при $H = 0.2, 1$ кЭ (б), а также Cu_2CrVO_5 (поликристаллический образец) при $H = 1$ кЭ (с). Полевые зависимости намагниченности для людвигов Cu_2FeVO_5 и Cu_2MnVO_5 получены при $T = 4.2$ К, для людвигита Cu_2CrVO_5 — при температурах $T = 4.2\text{--}100$ К

разупорядочения в данном соединении. Спектр КР образца с марганцем, который обладает иными моноклинными искажениями и направлением оси моноклинности, несколько отличается от остальных людвигов как в области октаэдрических колебаний, так и в области решеточных колебаний (до 200 см^{-1}), однако так же, как и хромовый образец, показывает достаточно высокую степень катионного порядка. Положения линий в спектральном диапазоне колебаний группы $[\text{VO}_3]^{3-}$ ($900\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) согласуются для всех трех соединений.

5. СРАВНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕДНЫХ ЛЮДВИГОВ

Температурные зависимости намагниченности людвигов Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 для режимов FC (измерение намагниченности в ненулевом магнитном поле после предварительного охлаждения в поле такой же величины) и ZFC (измерения намагниченности в ненулевом магнитном поле после предварительного охлаждения в нулевом магнитном поле) представлены на рис. 4. Как видно на рис. 4, каждый из изучаемых людвигов демонстрирует отличное от остальных магнитное поведение. Марганец- и хром-содержащие образ-

цы, обладающие большим катионным порядком, претерпевают достаточно высокотемпературные магнитные фазовые переходы с различными типами упорядочения.

В людвигите Cu_2MnVO_5 происходит переход в ферромагнитное состояние при температуре $T_C = 92$ К со слабой магнитной анизотропией в высоких полях (рис. 4б), что соответствует ранее полученным результатам [6, 7]. Магнитный фазовый переход в антиферромагнитное состояние (согласно данным измерений намагниченности в режиме ZFC в [8] на образце, полученном методом твердофазного синтеза) реализуется в хром-содержащем образце при температуре $T_N = 118$ К, о чем свидетельствует острый пик намагниченности. Полученная кривая качественно соответствует аналогичной зависимости из [8], однако пик намагниченности, полученный в данной работе, намного ярче выражен, а также наглядно просматриваются аномалии температурного хода намагниченности при температурах ниже T_N : в области температур $50\text{--}80$ К намагниченность остается постоянной, образуя некоторое плато, затем при понижении температуры претерпевает минимум с последующим возрастанием. Именно в области данного плато зарегистрирован излом полевых зависимостей (зависящий от температуры),

Таблица 5. Температуры Кюри–Вейса Θ и эффективные магнитные моменты (полученные из подгонки экспериментальных зависимостей μ_{eff}^{exp} и рассчитанные теоретически μ_{eff}^{theor}) людвиговитов Cu_2FeBO_5 , Cu_2MnBO_5 и Cu_2CrBO_5

| Соединение | Θ , К, $\mathbf{H} \parallel a$ | Θ , К, $\mathbf{H} \perp a$ | $\mu_{eff}^{exp}, \mu_B \mathbf{H} \parallel a$ | $\mu_{eff}^{exp}, \mu_B \mathbf{H} \perp a$ | μ_{eff}^{theor}, μ_B |
|----------------------------|--|------------------------------------|---|---|----------------------------|
| Cu_2FeBO_5 | -397.24 | -346.41 | 6.09 | 6.345 | 6.5 |
| Cu_2MnBO_5 | 77.54 | -6.59 | 4.67 | 5.133 | 5.6 |
| Cu_2CrBO_5 | -23.28 | | 3.69 | | 4.72 |

соответствующий спин-флоп-переходу в данном соединении.

Иное магнитное поведение демонстрирует людвижит Cu_2FeBO_5 , для которого в ранее известных работах [4, 17] были даны противоречивые данные. Очевидно, тип, степень упорядочения и, соответственно, температуры магнитных фазовых переходов в данном соединении достаточно сильно зависят от катионного распределения по позициям, которое, в свою очередь, определяется способом получения образца.

Температурные зависимости намагниченности оксибората Cu_2FeBO_5 (рис. 4а), полученного в данной работе, демонстрируют несколько особенностей, проявляющихся при температурах $T_1 \approx 30$ К и $T_2 \approx 10$ К: при T_1 наблюдается небольшой излом кривой – прекращение парамагнитного возрастания намагниченности, и выход на плато – область постоянства намагниченности, с дальнейшим возрастанием при T_2 в режиме FC. Обе аномалии также имеют отражение на кривых ZFC в виде широких пиков. Полевые зависимости намагниченности данного соединения являются ненасыщенными и не «замыкаются» даже в полях 90 кЭ. При ориентации магнитного поля параллельно оси a образца наблюдается перегиб полевых зависимостей в окрестности нулевого поля, возможно, свидетельствующего о сосуществовании в Cu_2FeBO_5 минимум двух магнитных подсистем с разной степенью упорядочения и магнитной анизотропией.

Для более точного определения температур данных аномалий были построены температурные зависимости производной $\partial(MT)/\partial T$, соответствующие температурному ходу теплоемкости для антиферромагнетиков [12] (рис. 5). Были обнаружены два пика при температурах $T_1 = 28$ К и $T_2 \approx 10$ К. В более ранних работах, посвященных магнитным свойствам людвигита Cu_2FeBO_5 , также сообщалось о последовательности фазовых переходов в данном соединении, соответствующих упорядочению разных подсистем, по аналогии с моножелезным людвижитом Fe_3VO_5 [17]. В данной работе также было по-

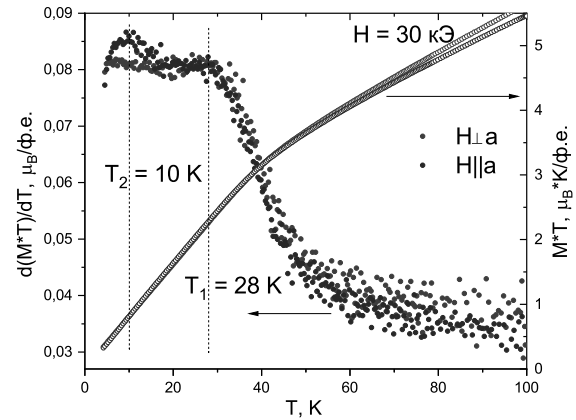


Рис. 5. (В цвете онлайн) Зависимости производной $\partial(MT)/\partial T$ и произведения MT людвигита Cu_2FeBO_5 для направлений внешнего магнитного поля \mathbf{H} перпендикулярно и параллельно оси a , $H = 30$ кЭ

казано присутствие двух аномалий температурных зависимостей намагниченности, которые могут быть связаны с разными магнитными подсистемами исследуемого людвигита. Для более точного определения типа и степени магнитного упорядочения, возможного присутствия фазы спинового стекла в данном соединении необходимо проведение дальнейших исследований.

Для всех представленных в данной работе соединений с помощью модифицированного закона Кюри–Вейса [12] был выполнен анализ температурного хода обратной магнитной восприимчивости. Оценены температуры Кюри–Вейса, постоянные Кюри и эффективные магнитные моменты. Полученные данные представлены в табл. 5. Обратная зависимость магнитной восприимчивости для железо-содержащего людвигита линейна в широком температурном диапазоне, температуры Кюри–Вейса (350–400 К) свидетельствуют о сильных антиферромагнитных взаимодействиях в данном соединении. По результатам подгонки и расчета величины эффективного магнитного момента было обнаружено хорошее согласие данных для спинов ионов S и g -факторов Ланде ($S(\text{Fe}^{3+}) = 5/2$, $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$,

$g(\text{Fe}^{3+}) = 2$ [22], $g(\text{Cu}^{2+}) = 2.2$ [12]). Аналогичные зависимости марганец- и хром-содержащих людвигитов достаточно нелинейные, что является следствием как недостаточного температурного диапазона от температур переходов до комнатной, так и присутствия в данных соединениях короткодействующих взаимодействий уже в парамагнитной фазе. В связи с этим, в отличие от железного людвигита, в Cr- и Mn-содержащих людвигитах эффективные магнитные моменты, рассчитанные и экспериментально полученные, несколько различаются. Однако качественное согласие присутствует ($S(\text{Mn}^{3+}) = 2$, $S(\text{Cr}^{3+}) = 3/2$, $g(\text{Mn}^{3+}) = 2$ [12], $g(\text{Cr}^{3+}) = 2$ [23]).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Медные оксибораты со структурой людвигита Cu_2MBO_5 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) в зависимости от сорта трехвалентного катиона демонстрируют ряд особенностей структурных и магнитных свойств. Наряду с различиями физических свойств, сорт трехвалентного катиона также оказывает значительное влияние на картину кристаллообразования и состав многокомпонентных растворов-расплавов на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Проведено сравнение структурных свойств исследуемых людвигитов. Было обнаружено существенное различие длин связей металл-кислородных октаэдров людвигита Cu_2CrVO_5 , полученного в данной работе, и аналогичного соединения, полученного в [8] с помощью метода твердофазного синтеза. Анализ спектров КР неориентированных монокристаллов синтезированных образцов показал качественное согласие с данными рентгеноструктурного анализа о степени катионного упорядочения в Cu_2MBO_5 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Представлены температурные и полевые зависимости намагниченности Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 . Полученные зависимости марганец-медного и хром-медного людвигитов демонстрируют хорошее согласие с более ранними исследованиями [6, 7] и [8], соответственно. Однако температурная зависимость намагниченности Cu_2CrVO_5 , полученная на группе монокристаллов в данной работе, обладает более ярко выраженным пиком намагниченности при $T_N = 118\text{K}$, а также наглядно просматриваются аномалии температурного хода намагниченности при температурах ниже T_N , обнаружена область существования спин-флоп-перехода. Магнитное поведение людвигита Cu_2FeVO_5 , обладающего намного меньшей степенью катионного порядка и высокой чувствительностью магнитных

свойств к распределению катионов Cu/Fe по неэквивалентным позициям, значительно отличается от хром- и марганец-содержащих образцов. Обнаружены два магнитных фазовых перехода в данном соединении при температурах $T_1 = 28\text{K}$ и $T_2 \approx 10\text{K}$. Анализ температурных зависимостей обратной магнитной восприимчивости показал присутствие сильных антиферромагнитных взаимодействий в Cu_2FeVO_5 .

Благодарности. Исследования химического состава полученных соединений, спектры КР и температурно-полевые зависимости намагниченности были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-20019 (<https://rscf.ru/project/22-12-20019/>), Красноярского краевого фонда науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Moshkina, T. P. Gavrilova, I. F. Gilmutdinov et al., *J. Cryst. Growth* **545**, 125723 (2020).
2. R. M. Eremina, T. P. Gavrilova, E. M. Moshkina et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **515** 167262 (2020).
3. Svetlana Sofronova, Rushana Eremina, Ivan Yatsyk et al., *AIP Conf. Proc.* **2218**, 040001 (2020).
4. Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, Д. А. Великанов и др., *ФТТ* **51**, 1958 (2009).
5. И. И. Назаренко, С. Н. Софронова, Е. М. Мошкина, *ЖЭТФ* **153**, 809 (2018).
6. S. Sofronova, E. Moshkina, I. Nazarenko et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **420**, 309 (2016).
7. E. Moshkina, C. Ritter, E. Eremin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 245801 (2017).
8. F. Damay, J. Sottmann, F. Fauth et al., *Appl. Phys. Lett.* **118**, 192903 (2021).
9. J. Schaefer and K. Bluhm, *Z. Anorgan. Allgem. Chem.* **620**, 1578 (1994).
10. Л. Н. Безматерных, С. В. Белущенко, *Вестник КрасГУ, физ.-мат. науки* **1**, 85 (2002).
11. E. M. Moshkina, M. S. Platunov, Yu. V. Seryotkin et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **464**, 1 (2018).
12. E. Moshkina, E. Eremin, D. Velikanov et al., *J. Alloys Compd.* **902**, 163822 (2022).
13. E. Moshkina, A. Krylov, D. Kokh et al., *Cryst. Eng. Comm.* **24**, 3565 (2022).

14. M. A. V. Heringer, D. L. Mariano, D. C. Freitas et al., *Phys. Rev. Materials* **4**, 064412 (2020).
15. А. А. Дубровский, М. В. Рауцкий, Е. М. Мошкина и др., *Письма в ЖЭТФ* **106**, 685 (2017).
16. A. G. Gamzatov, Y. S. Koshkid'ko, D. C. Freitas et al., *Appl. Phys. Lett.* **116**, 232403 (2020).
17. M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimaraes et al., *Eur. Phys. J. B* **9**, 613 (1999).
18. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64**, 112 (2008).
19. A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **36**, 7 (2003).
20. N. V. Kazak, M. S. Platonov, Yu. V. Knyazev et al., *Phys. Rev. B* **103**, 094445 (2021).
21. I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244 (1985).
22. Р. М. Еремина, Р. К. Шарипов, И. В. Яцык и др., *ЖЭТФ* **150**, 144 (2016).
23. Hua-Bin Zhou, Ji-Ping Zhang, and Fei Wu. *Can. J. Phys.* **86**, 807 (2008).