

АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ ГРУПП ЛЮДВИГИТА, ВАРВИКИТА И ПИНАКИОЛИТА КАК ПРОТОТИПОВ НОВЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бирюков Я.П.¹, Зиннатуллин А.Л.², Бубнова Р.С.¹, Филатов С.К.³

¹Институт химии силикатов им.И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия, у.р.biryukov@gmail.com

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, Казань, Россия,almaz.zinnatullin@gmail.com

³Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия, filatov.stanislav@gmail.com

На протяжении многих веков минералы либо непосредственно используются, либо являются прототипами синтетических материалов, находящихся свое широкое применение в повседневной жизни и связанной с ней промышленностью, что нашло отражение в развитии междисциплинарного подхода «от минералов к материалам». Особенно интересными являются случаи исследования минералов, не имеющих на настоящий момент синтетических аналогов. Бораты переходных металлов применяются в различных областях, таких как магниты, микроэлектроника, микро- и нано-магнетоэлектроника, вычислительная техника, приборостроение, запись и хранение данных на магнитных носителях, медицина и других.

В настоящей работе представлены результаты всестороннего комплексного исследования оксоборатов переходных металлов групп людвигита (ромб. синг., пр. гр. *Pbam*) [вонсенит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, людвигит $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, азопроит $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+},\text{Ti},\text{Mg})(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$], варвикита (ромб. синг., пр. гр. *Pnam*) [варвикит $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Ti},\text{Fe},\text{Al})(\text{BO}_3)_2\text{O}$] и пинакиолита (мон. синг., пр. гр. *P2/m*) [халсит $(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+},\text{Sn})(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$], а именно – химического состава, кристаллической структуры и протекающих с изменением температуры ряда физико-химических процессов, таких как фазовые переходы 1 и 2 рода (магнитные), окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и их влияние на термическое поведение и расширение данных минералов.

Для решения данной проблемы был применен успешно апробированный авторами подход, заключающийся в привлечении и сопоставлении данных взаимодополняющих низко- и высокотемпературных *in situ* методов: порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии, магнитометрии и термического анализа. Магнитные и термические свойства трактованы в рамках фундаментальных зависимостей «состав–структура–свойства».

В ходе таких исследований были получены как фундаментальные, так и практически значимые новые результаты. Было установлено, что среди исследуемых боратов вонсенит и халсит демонстрируют очень сложное магнитное поведение с температурой – выявлены каскады магнитных переходов, протекающие в различных магнитных подрешетках, и определены критические температуры [Biryukov et al., 2021]. По данным терморентгенографии, эти переходы сопровождаются аномалиями в зависимостях параметров элементарной ячейки и скачкообразным изменением коэффициентов термического расширения оксоборатов вблизи критических температур. До температур 120 К оба оксобората демонстрируют отрицательное (NTE) и близкое к нулевому (LTE) линейное и объемное термическое расширение. В варвиките области с NTE и LTE обнаружены с температурой ≥ 270 К.

Анизотропия термического расширения минералов, помимо традиционного «катионоцентрированного» подхода, впервые была рассмотрена со стороны вклада оксоцентрированных полиэдров, которые образуют различные последовательности цепей и слоев в структурах боратов. Например, в структуре вонсенита, азопроита и людвигита двойные цепи, сложенные полиэдрами $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$, расположены практически перпендикулярно друг другу, обуславливая слабую степень анизотропии расширения. В халсите слои из полиэдров $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$ чередуются друг с другом, обуславливая высокую степень анизотропии расширения в направлении, перпендикулярном этим слоям. В варвиките обнаруживаются изолированные цепи из тетраэдров $[\text{OM}_4]^{n+}$, вдоль направления протяженности которых термическое расширение максимально.

Такие магнитные и термические свойства зависят не только от структурных особенностей, но и от химического состава, и, в свою очередь, могут быть управляемыми посредством изменения температуры,

что открывает перспективы для разработки магнетострикционных материалов на их основе, более того, синтетических аналогов железосодержащего халсита на настоящий момент неизвестно. Таким образом, химический состав и структурные особенности изученных оксоборатов могут стать основой для поиска, синтеза и разработки новых магнитных материалов для различных приложений.

Работа поддержана грантом РФФ № 22-77-00038.

ЛИТЕРАТУРА

1. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontceva M.S., Pekov I.V. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Cryst. B. 2021. V. 77. P. 1021–1034.