

УДК 548

ТЕРМОКРИСТАЛЛОХИМИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ (ОБЗОР)

© 2024 г. Р. С. Бубнова^{а, *}, Я. П. Бирюков^а, С. К. Филатов^б

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 08.12.2023 г.

Представлен краткий обзор, посвященный комплексным исследованиям синтетических и природных боратов, обладающих нетривиальными температурно-зависимыми магнитными свойствами. Особое внимание уделено выявлению корреляций между кристаллическим строением, химическим составом, термическим поведением и магнитными фазовыми переходами.

Ключевые слова: бораты, магнитные свойства, мультиферроики, фазовые переходы, кристаллическая структура, термическое расширение, терморентгенография, термомессбауэровская спектроскопия, магнитометрия

DOI: 10.31857/S0044457X24030087 EDN: YEKSNN

ВВЕДЕНИЕ

Возросший за последнее десятилетие интерес к боратам, содержащим переходные металлы, обусловлен сочетанием богатой кристаллохимии этих соединений с проявлением ими множества полезных функциональных свойств, таких как мультиферроидные, ферроэлектрические, электрохимические, магнитные, резонансные, оптические и др. [1–6]. Особый интерес вызывают и недавно обнаруженные в боратах переходных металлов экзотические явления: каскады магнитных переходов, протекающие в независимых магнитных подсистемах, состояние спиновых жидкости, стекла и льда, геометрические фрустрации, высокие температуры сохранения магнитного порядка. Благодаря такому комплексу полезных свойств и явлений на основе этих соединений разработаны незаменимые коммерческие монокристаллические материалы для мессбауэровских источников гамма-излучения на синхротронных установках [7], катодные и анодные элементы для металл-ионных аккумуляторов [8], перспективные элементы магниторезистивной памяти MRAM для приложений спинтроники [9].

Магнитные свойства материалов являются температурно-зависимыми, в частности, с повышением температуры происходят переходы, обусловленные процессами магнитного разупорядочения. Одними из наиболее простых примеров являются переходы типа ферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик и антиферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик. Оказалось неожиданным,

что до недавнего времени термокристаллохимия боратов переходных металлов была малоизученной, а термическое расширение не было исследовано совсем. Например, в период с 1980 по 2018 гг. было опубликовано, по данным Springer и Science Direct (Scopus), более 50 и 100 статей соответственно, посвященных всесторонним исследованиям кальцитоподобного FeBO_3 , при этом не было ни одной работы по изучению термического расширения этого бората. Аналогичная ситуация наблюдалась и для других боратов переходных металлов.

В настоящей работе представлены результаты исследования боратов переходных металлов, для которых получены рентгеноструктурные данные и изучены магнитные и термические свойства. Среди боратов систем $\text{MO}-\text{M}'_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) их набирается не очень много. Так, на настоящий момент взаимосвязь между термическим расширением, магнитными свойствами и кристаллическим строением выявлена для синтетических FeBO_3 и $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ [10–12], природных вонсенита и халсита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ [9, 13], азопроита $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti})\text{O}_2(\text{BO}_3)$ [14] и людвигита $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ [15], варвикита $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ [16]. Бораты групп котоита $\text{M}_3^{2+}(\text{BO}_3)_2$ и суанита $\text{M}_2^+\text{B}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) с позиций термокристаллохимии изучались научными группами Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН [17–20]. Данные по боратам группы хантита $\text{R}^{3+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$,

Sm, Gd, Tb, Ho, Er) представлены здесь по результатам монокристалльных рентгеноструктурных исследований при варьируемых температурах, выполненных исследователями ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН [21–23].

Известные сверхструктуры и разупорядоченные структуры, производные или сходные с людвицитом, такие как $\text{Co}_3\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{BO}_5)_2$ и др., а также бораты, содержащие дополнительные анионы $-\text{F}$ - и OH^- -группы, например группы ноцерита $\text{M}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), в настоящем обзоре не рассматриваются в виду наличия публикаций, посвященных только синтезу и расшифровке структур. К таким относятся и высокобарические полиморфные модификации боратов семейств $\text{M}^{2+}\text{V}_4\text{O}_7$, $\text{M}^{2+}\text{V}_2\text{O}_4$, $\text{M}_2^{2+}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) и др., полученные группой профессора Х. Хуппертца (Инсбрукский университет им. Леопольда и Франца, Австрия), о которых, однако, нельзя не упомянуть по причине значительного вклада в структурную химию боратов [24–26]. Оказалось примечательным, что подавляющее число работ по термодифракционной химии боратов переходных металлов выполнено отечественными исследователями.

Представленные в работе данные по термическим свойствам боратов получены благодаря разработке оригинальных авторских подходов и методик, которые заключаются в применении нескольких взаимодополняющих *in situ* методов, в основном терморентгенодифракционных и термомессбауэровской спектроскопии, что позволяет комплексно исследовать как локальные структурные, так и объемные явления, протекающие в магнетиках. Развиваемый авторами настоящей работы подход был успешно апробирован на примере изучения термического поведения ряда синтетических и природных боратов-магнетиков [9–16], а также перовскитоподобных фаз $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ [27] и может быть рекомендован для исследования других магнитных материалов.

В настоящем кратком обзоре впервые подведены итоги авторских, а также известных на сегодняшний день исследовательских работ в области термодифракционной химии синтетических и природных боратов, содержащих переходные металлы. Показано, что анизотропия магнитных и термических свойств помимо химического состава в значительной мере обусловлена и особенностями кристаллического строения. Комплексное исследование таких соединений позволяет внести существенный вклад в основы кристаллохимического предсказания и конструирования перспективных магнитных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наибольшее число публикаций, посвященных боратам переходных металлов, где описаны исследования при переменных температурах, отводится FeBO_3 , людвицитоподобным $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, $\text{Co}_2^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ групп варвикита и искаженного варвикита, а также боратам группы хантита $\text{R}^{3+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$). В основном эти соединения получают методами кристаллизации из раствора в расплаве (метод флюса) и твердофазного синтеза (традиционный и ампульный). Поскольку эти бораты являются в основном магнетиками, наиболее часто используемыми методами исследования являются магнитометрия (измерение температурных и полевых зависимостей намагниченности, магнитной восприимчивости, определение магнитных порядка и анизотропии и др.), термомессбауэровская спектроскопия (определение степени окисления, координационного окружения, спинового состояния и соотношения атомов переходных металлов, выявление локальных магнитных эффектов), рентгеновская дифракция и дифракция нейтронов (расшифровка и уточнение кристаллической и магнитной структуры, анализ изменения длин связей и геометрических параметров полиэдров с температурой, а также расчет параметров тензора термического расширения). Дополнительно обычно привлекается термический анализ, а также спектроскопические, электрохимические и некоторые другие методы.

Комплексный подход к изучению термоиндуцированных магнитных свойств. При изучении магнитных свойств материалов в условиях переменных температур метод терморентгенографии применяют достаточно редко вследствие низкой чувствительности к магнитным фазовым переходам, обусловленным магнитным упорядочением. Многие немагнитные и магнитные модификации не различаются по симметрии и кристаллической структуре классическими рентгенодифракционными методами. Строго говоря, чтобы выявить магнитную симметрию и магнитную структуру требуется дифракция нейтронов.

Однако, как следует из опыта авторов [9–16, 27], при детальном подходе к планированию экспериментов и обработке данных метод терморентгенографии позволяет зафиксировать и такие переходы. Так, критические температуры (температуры Кюри, Нееля, магнитного упорядочения–разупорядочения, окисления) определяли прямыми методами – месбауэровской спектроскопией и магнитометрией и методом терморентгенографии по обнаружению особых точек на температурных зависимостях

параметров элементарной ячейки. В случае появления особых точек на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки наблюдали плохую сходимость аппроксимации полиномами (или степенными функциями) с экспериментальными значениями во всем интервале исследования, соответственно, эти зависимости аппроксимируются независимо на нескольких температурных интервалах (до и после особой точки). С использованием полученных коэффициентов уравнений аппроксимации рассчитывают главные значения тензора термического расширения кристаллической решетки по разработанному алгоритму [28], реализованному в программном обеспечении (ПО) RietveldToTensor [29]. В случае аппроксимации зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры на нескольких интервалах фиксируется скачок главных значений тензора термического расширения, что согласуется с термодинамикой фазовых переходов второго рода [30]. Ярким примером исследования обратимых переходов антиферромагнетик–парамагнетик, проявляющихся на температурных зависимостях параметров мессбауэровских спектров и элементарной ячейки, служит определение температуры Нееля (T_N) в антиферромагнетиках FeVO_3 и Fe_3VO_6 по излому на температурных зависимостях параметров (см. следующий параграф и рис. 3, а также [11]). Несмотря на разные условия выполнения экспериментов, температуры магнитных переходов, определенные по данным прямых методов и терморентгенографии, обычно близки и различаются примерно на ± 5 К. На заключительном этапе дается детальная трактовка термического расширения соединения как с позиций вклада катионных, так и оксоцентрированных полиэдров.

Для исследования процесса окисления методом терморентгенографии был развит методический прием, по-видимому, впервые предложенный [28, 31] при исследовании термического расширения Fe-содержащих турмалинов $\text{AD}_3\text{G}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3\text{X}_3\text{Z}$ (A=Ca, Na, K, Pb; D=Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ti; G=Al, Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} ; T=Si; X=O и/или OH; Z=F, O и/или OH). Наблюдаемое резкое уменьшение параметра a элементарной ячейки с повышением температуры, по мнению авторов, обусловлено окислением $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ вследствие меньшего размера Fe^{3+} ($r_{\text{ion}} = 0.55 \text{ \AA}$) по сравнению с Fe^{2+} ($r_{\text{ion}} = 0.61 \text{ \AA}$) [32]. В случае турмалинов при окислении $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ сохранение валентного баланса может быть достигнуто одновременным замещением OH^- -групп ионами O^{2-} , что позволяет сохраняться соединению в широком интервале температур (400–800°C). Если таких групп нет, то с дальнейшим по-

вышением температуры структура разлагается, как правило в твердом состоянии, нередко с выделением Fe_2O_3 . Таким образом, окисление железа приводит к уменьшению структурно-чувствительных параметров и объема решетки, а дальнейшее повышение температуры – к разложению исходной фазы. Такие твердофазные превращения протекают медленно, и определяемая температура окисления зависит от скорости нагревания. Примерами комплексных *in situ* исследований процесса окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в боратах, протекающего в воздушной атмосфере, являются природные вонсенит и халсит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, азопроит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti})\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и людвигит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ [9, 13–15]. В связи с различным временем выполнения экспериментов (термический анализ – часы, терморентгенография – сутки, термомессбауэровская спектроскопия – недели) температура начала окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ вследствие кинетики связанных с окислением процессов (твердофазным разложением и образованием новых фаз), по данным термомессбауэровской спектроскопии, обычно на 20–100 К ниже, чем установленная по данным терморентгенографии. В работах [9, 13–15] температуру начала процесса окисления железа ($T_{\text{ок}}$) авторы оценивали по данным термомессбауэровской спектроскопии, считая ее значение ближе к равновесной. Следовательно, для вычисления параметров тензора термического расширения с применением ПО RietveldToTensor [29] последующую аппроксимацию температурных зависимостей параметров элементарной ячейки проводили до температур, определенных по данным термомессбауэровской спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термокристаллохимия боратов переходных металлов

В настоящем разделе кратко изложены результаты термокристаллохимических исследований боратов переходных металлов. Температуры структурных T_s и магнитных фазовых переходов T_{ord} (Нееля T_N , Кюри T_C или образования спинового стекла T_f) и окисления $T_{\text{ок}}$ рассматриваемых боратов, по данным разных методов, представлены в табл. 1, кристаллохимические характеристики и параметры тензора термического расширения, вычисленные по данным порошковой и монокристалльной терморентгенографии – в табл. 2. Также в табл. 2 приведена количественная оценка анизотропии термического расширения Δ_{max} из работы [28] – степень анизотропии плоскости сечения фигуры тензора расширения с

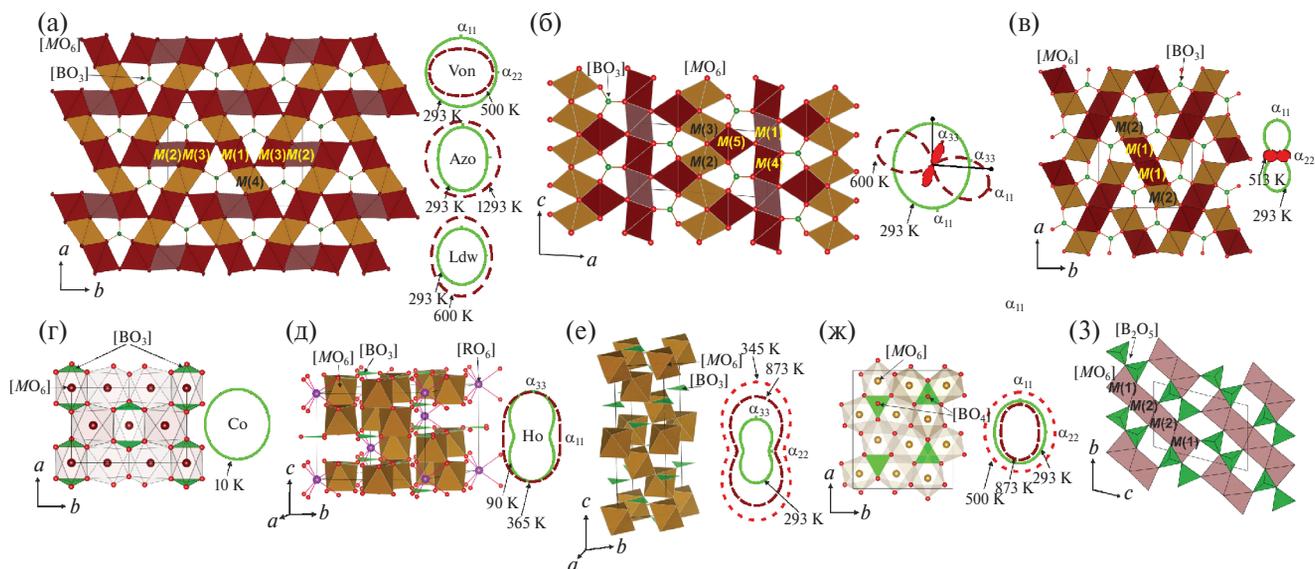


Рис. 1. Разнообразие кристаллических структур рассматриваемых боратов и фигуры поверхности тензора термического расширения: $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$ (а – людвигиты (*Pbam*), б – пинакиолиты), $M^{2+}M^{3+}BO_4$ (*Pma*) (в), $M_3^{3+}(BO_3)_2$ (г), $R^{3+}M_3^{3+}(BO_3)_4$ (*R32*) (д), $M^{3+}BO_3$ (е), $M_3^{3+}BO_6$ (ж), $M^{2+}B_2O_5$ (*P1*) (з).

наиболее сильно различающимися значениями α_{\max} и α_{\min} : $\Delta_{\max} = (\alpha_{\max} - \alpha_{\min}) / (\alpha_{\max} + \alpha_{\min})$.

Данные об аппроксимации температурных зависимостей параметров элементарной ячейки полиномами большинства изученных объектов приведены в цитируемых работах; для нескольких боратов, параметры тензора термического расширения которых вычислены в настоящей работе с применением ПО RietveldToTensor [29] по монокристалльным структурным данным при нескольких температурах (обычно 4–6), взятым из публикаций (табл. 2), аппроксимированы первой степенью.

Подавляющее число боратов переходных металлов (>100 соединений) относится по размерности аниона к островным (0D), из которых ~94% – к структурам с изолированными полиэдрами (рис. 1а–1ж), в основном с треугольниками $[BO_3]^{3-}$ (91%) и значительно реже с тетраэдрами $[BO_4]^{5-}$ (3%), а также с изолированными группировками из двух вершинносвязанных треугольников $[B_2O_5]^{4-}$ (6%) (рис. 1з). В единичных случаях встречаются бораты другой размерности. При описании структур рассматриваемых боратов мы придерживались структурной иерархии, разработанной еще Брэггом–Махачки для систематики силикатов и впервые предложенной для боратов С. Теннисон в 1963 г. Эта современная структурная систематика, развитая для боратов, изложена в работах [1, 4, 33]: сначала деление происходит по размерности боратного аниона (0D, 1D, 2D, 3D), затем по количеству атомов бора в группировке и далее внутри каждого сета по мере возрастания содержания B_2O_3 .

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1Δ : Δ, группа людвигита $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$ (MO : M_2O_3 : $B_2O_3 = 4 : 1 : 1$), M = Mg, Ti, Mn, Fe, Co; четыре катионные позиции M^{n+} . Большинство соединений группы людвигита кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbam*), известны и другие установки (# 2004063-ICSD [74]), однако Cu-содержащие бораты $Cu_2M^{3+}BO_5$ (M = Al, Cr, Mn, Fe, Ga) за счет искажений, вызванных эффектом Яна–Теллера, кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр. *P2₁/c* (# 401469-ICSD [74]). В обоих случаях в структуре формируется катионный каркас, сложенный зигзагообразными лентами из связанных по вершинам и ребрам октаэдров $[MO_6]^{n-}$, в пустотах которого располагаются изолированные треугольники $[BO_3]^{3-}$ (рис. 1а). За счет наличия двух свободных атомов кислорода, не связанных с бором и образующих с переходными металлами оксоцентрированные тетраэдры $[OM_4]^{n+}$ и пирамиды $[OM_5]^{n+}$, формула в терминах оксоцентрической кристаллохимии может быть записана как $M_2^{2+}M^{3+}O_2(BO_3)$.

В структуре $Cu_2GaO_2(BO_3)$ [34, 35] атомы меди полностью заселяют позиции M1 и M2, а позиции M3 и M4 заселены атомами меди и галлия в разных соотношениях. В $Cu_2AlO_2(BO_3)$ [34, 35] все четыре позиции статистически заселены атомами алюминия и меди. Оба бората упорядочиваются антиферромагнитно вблизи первых градусов Кельвина, при этом магнитные свойства обеспечены вкладом меди. В борате $Cu_2CrO_2(BO_3)$ при температурах >100 К обнаружены мультиферроидные свойства, что связано с сильными магнитными взаимодействиями

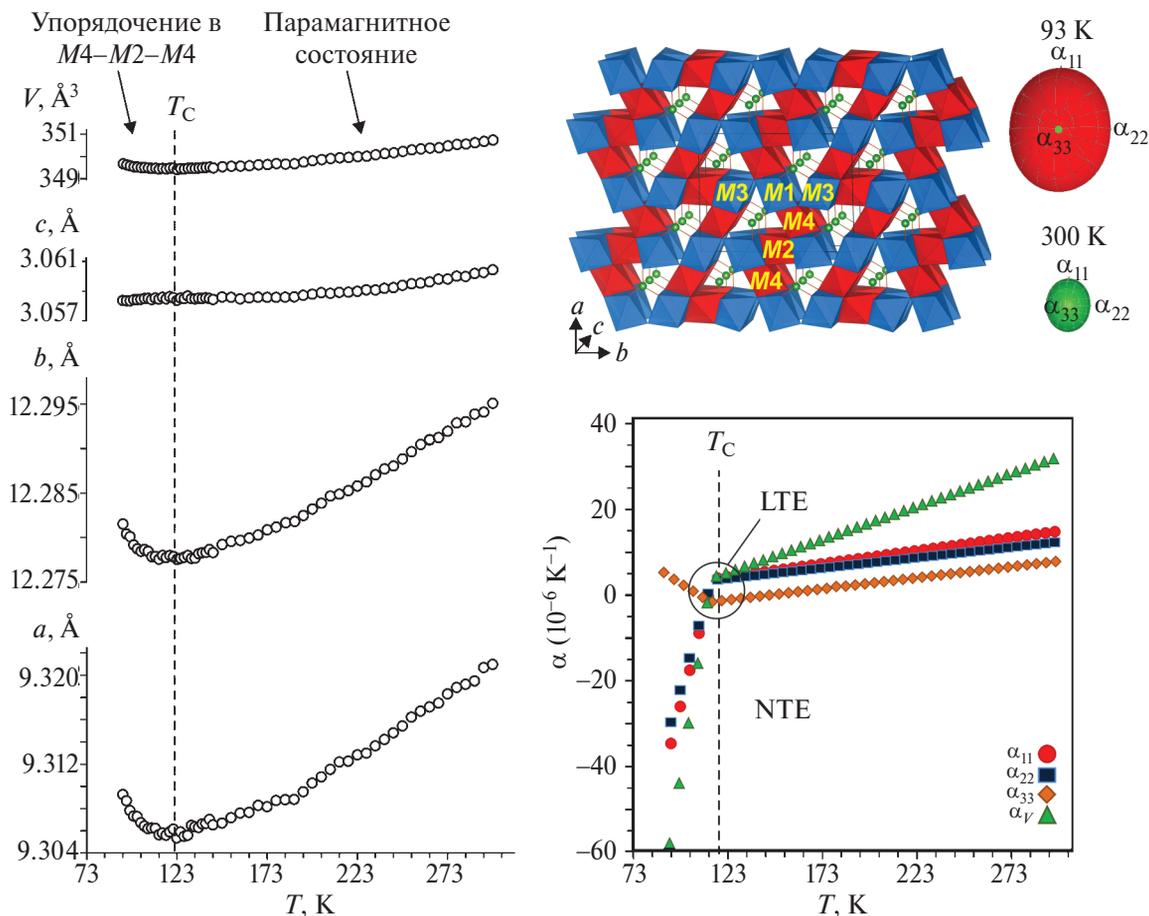


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и главных значений тензора термического расширения вонсенита.

Cu–O–Cu [36]. В $\text{Cu}_2\text{FeO}_2(\text{VO}_3)$ с изменением температуры обнаруживается несколько эффектов, а именно: с понижением температуры до 38 К Cu-подрешетка упорядочивается антиферромагнитно, а при 20 К Fe- и Cu-подрешетки упорядочиваются ферромагнитно; температура замораживания спинового стекла Fe-подрешетки определена как 63 К [40]. При исследовании монокристаллов $\text{Cu}_2\text{MnO}_2(\text{VO}_3)$ [37–39] в интервале температур 60–350 К установлено, что при $T_C \sim 92$ К соединение обладает ферромагнитными свойствами, при этом магнитные моменты ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} антипараллельны и не совпадают ни с одной кристаллографической осью.

Наиболее изученными с позиций термокristаллохимии являются Fe- и Co-содержащие ромбические людвигиты (рис. 1а, табл. 1). Так, температура Нееля T_N в $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_2(\text{VO}_3)$ составляет 42 К [44], при этом магнетизм проявляется главным образом за счет ионов $^{\text{LS}}\text{Co}^{3+}$, а при 470 и 500 К на температурных зависимостях параметров ячейки наблюдаются аномалии, связанные с электронными переходами, обусловленными делокализацией ионов

Co^{3+} [45]. На монокристаллах $\text{Co}_2^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_2(\text{VO}_3)$ [46] было показано, что смешановалентный характер ионов Co сохраняется до 873 К, хотя перераспределение заряда и катионное разупорядочение имеют место при ~ 370 К. В кристаллической структуре синтетического людвигита $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_3)_2$ представлены два типа одномерных (1D) магнитных подрешеток, образованных тройками атомных позиций Fe(3)–Fe(1)–Fe(3) и Fe(4)–Fe(2)–Fe(4), которые образуют вытянутые вдоль оси c ленты [41, 42]. При 283 К был обнаружен структурный фазовый переход от низкотемпературной ($Pbnm$) к высокотемпературной модификации ($Pbam$) [42, 43], при этом первая характеризуется как сверхструктура с удвоенным параметром c . Следует отметить, что в природных соединениях группы людвигита какие-либо структурные переходы не обнаруживаются, вероятно, за счет стабилизации примесными катионами [9, 13–15]. По данным нейтронной дифракции, при понижении температуры в синтетическом $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_3)_2$ фиксируется каскад магнитных фазовых переходов. Так, при температуре 112 К подрешетка из Fe(4)–Fe(2)–Fe(4) упорядочивается антиферромагнитно, при этом

Таблица 1. Критические температуры T_{ord} магнитных переходов (температура Нееля T_N , Кюри T_C и замораживания спинового стекла T_f), температуры структурных переходов T_s и окисления T_{ox} в боратах $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$, $M^{2+}M^{3+}BO_4$, $M_3^{2+}(BO_3)_2$, $R^{3+}M_3^{3+}(BO_3)_4$, $M^{3+}BO_3$, $M_3^{3+}BO_6$, $M_2^{2+}B_2O_5$

Соединение, минерал	T_{ord} , К	T_s , К	T_{ox} , К	Ссылка
Группа людвигита $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$				
$Cu_2AlO_2(BO_3)$	$T_N \sim 3$	Не обнаружен*	Нет данных	[34, 35]
$Cu_2CrO_2(BO_3)$	$T_N 119$	Не обнаружен	Нет данных	[36]
$Cu_2MnO_2(BO_3)$	$T_C \sim 92$	Не обнаружен	Нет данных	[37–39]
$Cu_2FeO_2(BO_3)$	$T_N^{Cu} 20, T_N^{Fe} 38, T_f^{Fe} 63$	Не обнаружен	Нет данных	[40]
$Cu_2GaO_2(BO_3)$	$T_N 4.1$	Не обнаружен	Нет данных	[34, 35]
$Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	$T_C^{Co} \sim 40, T_C^{Fe} 70, T_N 112$	283	Нет данных	[41–43]
$Co^{2+}_2Co^{3+}O_2(BO_3)$	$T_C 42$	Не обнаружен	873	[44–46]
Вонсенит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	ТМС*: 70, 113 ТР**: 120	Не обнаружен	500 ~600	[9, 13]
Азопроит $(Mg, Fe^{2+})_2(Fe^{3+}, Ti)O_2(BO_3)$	Не обнаружен	Не обнаружен	ТМС: >800 ТР: 873	[14]
Людвигит $(Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	Не обнаружен	Не обнаружен	ТМС: 600 ТР: ~700	[15]
Группа пинакиолита $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$				
Халсит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$	ТМС: 70, 125, 383* ТР: 120, 390**	Не обнаружен	ТМС: 600 ТР: ~620	[9, 13]
Группа варвикита $M^{2+}M^{3+}BO_4$				
$V^{2+}V^{3+}O(BO_3)$	35	Не обнаружен	Нет данных	[47]
$Mn^{2+}Mn^{3+}O(BO_3)$	$T_N 26, T_N 114$	Не обнаружен	Нет данных	[48–52]
$Fe^{2+}Fe^{3+}O(BO_3) P2_1/n$	$T_C 155$	327–347	Нет данных	[53–56]
$Fe^{2+}Fe^{3+}O(BO_3) Pnma$	Нет данных	Нет данных	Нет данных	[56]
Варвикит $(Fe^{2+}, Mg)Fe^{3+}O(BO_3)$	Нет данных	Не обнаружен	400–500	[16]
Группа котоита $M_3^{2+}(BO_3)_2$				
$Mn_3^{2+}(BO_3)_2$	3, $T_N 35, 55$	Не обнаружен	Нет данных	[57]
$Co_3(BO_3)_2$	10, $T_N 30, T_C 63$	Не обнаружен	Нет данных	[17, 18, 20]
$Ni_3(BO_3)_2$	$T_C 5, T_N 46$	Не обнаружен	Нет данных	[17, 19]
Группа хантита $R^{3+}M_3^{3+}(BO_3)_4$				
$YFe_3(BO_3)_4$	$T_N 37$	370	Нет данных	[58]
$PrFe_3(BO_3)_4$	Нет данных	Не обнаружен	Нет данных	[59]
$NdFe_3(BO_3)_4$	$T_N 31$	Не обнаружен	Нет данных	[22]
$SmFe_3^{3+}(BO_3)_4$	$T_N 32$	Не обнаружен	Нет данных	[21]
$EuFe_3(BO_3)_4$	$T_N 34$	58	Нет данных	[60, 61]
$GdFe_3(BO_3)_4$	$T_N 32$	155	Нет данных	[62]
$TbFe_3(BO_3)_4$	$T_N 40$	200	Нет данных	[63]
$DyFe_3(BO_3)_4$	$T_N 39$	340	Нет данных	[64]
$HoFe_3(BO_3)_4$	$T_{SR} 5, T_N 38$	365	Нет данных	[58]
$ErFe_3(BO_3)_4$	Не обнаружен	Не обнаружен	Нет данных	[59]
Группа кальцита $M^{3+}BO_3$				
VBO_3	$T_C 32.5$	Не обнаружен	Не обнаружен	[65, 66]
$CrBO_3$	$T_N 15$	Не обнаружен	Не обнаружен	[65–67]
$FeBO_3$	ТМС: $T_N 351$	Не обнаружен	Не обнаружен	[11, 12, 68]
	ТР: $T_N 353$			[11, 12]

Соединение, минерал	T_{ord} , К	T_s , К	T_{ox} , К	Ссылка
Группа норбергита $M_3^{3+}BO_6$				
Fe_3BO_6	ТМС: T_N 510	Не обнаружен	Не обнаружен	[10–12, 69]
	ТР: T_N 513			
Группа суанита $M_2^{2+}B_2O_5$				
$Fe_2B_2O_5$	24, T_N 70	Не обнаружен	Нет данных	[70, 71]
$Co_2B_2O_5$	T_N 45	Не обнаружен	Нет данных	[72, 73]

*Не обнаружены какие-либо переходы.

**ТМС (по данным термомессбауэровской спектроскопии).

***ТР (по данным терморентгенографии).

ионы Fe(3) и Fe(1) находятся в парамагнитном состоянии. При температуре 70 К подрешетка, образованная тройками Fe(3)–Fe(1)–Fe(3), упорядочивается ферромагнитно, ниже 70 К все ионы железа упорядочены ферримагнитно [42]. В структуре исследованного нами природного вонсенита ($Fe_{1.86}^{2+}Mg_{0.13} \Sigma_{1.99}(Fe_{0.92}^{3+}Mn_{0.05}^{2+}Sn_{0.02}^{4+}Al_{0.02}) \Sigma_{1.01}O_2(BO_3)$) (идеализированная формула $Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2(BO_3)$) выделены такие же типы магнитных подрешеток (рис. 2), в которых, по данным магнитометрии и термомессбауэровской спектроскопии, происходит аналогичный каскад магнитных переходов [9]. При температуре 113 К подрешетка из M4–M2–M4 упорядочивается антиферромагнитно, а ниже 70 К ферромагнитное упорядочение реализуется в тройках M3–M1–M3. Таким образом, разница в критических температурах в синтетическом $Fe^{2+}_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$ и природном вонсените не превышает ± 2 К, несмотря на наличие примесных катионов в составе последнего. По данным терморентгенографии, магнитный переход сопровождается аномалиями на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки и скачкообразным изменением коэффициентов термического расширения (рис. 2). Особая точка на температурных зависимостях параметров ячейки была определена как 120 К. До температуры 120 К вонсенит демонстрирует резко отрицательное (NTE) объемное термическое расширение. Обогащенные магнием изоструктурные людовигит и азпроит, напротив, не испытывают в широком интервале температур магнитных фазовых переходов, поскольку дальний магнитный порядок не реализуется за счет доминирующего над железом количества немагнитных ионов [14, 15].

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1A : A, группа пинакиолита $M^{2+}_2M^{3+}BO_5$ (MO : M_2O_3 : $B_2O_3 = 4 : 1 : 1$), M = Mg, Ti, Fe, Sn, моноклинная сингония, пр. гр. $P2/m$; пять катионных позиций M^{n+} (# 2116500-ICSD [74]). Близкие по химическому составу к людовигитам бораты группы пинакиолита имеют сходный мотив

кристаллического строения. В структуре этих боратов имеется пять независимых позиций для катионов переходных металлов, координированных шестью атомами кислорода. Связываясь между собой, эти октаэдры образуют прямые и зигзагообразные цепи, вытянутые вдоль оси c (рис. 16). Синтетических Fe-содержащих аналогов минералов этой группы на настоящий момент не выявлено. В структуре пинакиолитоподобного Fe-содержащего халсита ($Fe_{1.90}^{2+}Mg_{0.11} \Sigma_{2.01}(Fe_{0.88}^{3+}Mn_{0.06}^{2+}Sn_{0.05}^{4+}Al_{0.01}) \Sigma_{1.00}(BO_3)O_2$ (идеализированная формула $Fe^{2+}_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$ [9]) впервые выделены две магнитные подрешетки – M1–M2 и M3–M4, в которых с повышением температуры происходит каскад магнитных переходов. Так, до 70 К соединение находится в объемном ферриупорядоченном состоянии, в диапазоне температур 120–383 К подрешетка M1–M2 упорядочена антиферромагнитно, а подрешетка M3–M4 находится в парамагнитном состоянии. Выше 383 К соединение парамагнитно. Указанные переходы, как и в вонсените, сопровождаются аномалиями на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки (особые точки отмечены при 120 и 390 К) и главных значений тензора термического расширения. Поскольку Fe-содержащий пинакиолит был исследован впервые, а его синтетические аналоги на настоящий момент неизвестны, можно предположить, что полученный в дальнейшем синтетический аналог будет проявлять схожие магнитные свойства.

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1A : A, $M^{2+}M^{3+}BO_4$ (MO : M_2O_3 : $B_2O_3 = 2 : 1 : 1$), M = Mg, Ti, V, Mn, Fe, Co, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$, группа “искаженного” варвикита при низких и комнатной температурах; две катионные позиции M^{n+} (# 88453-ICSD [74]). С повышением температуры происходит полиморфный переход к структурному типу варвикита, ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$ (# 88454-ICSD [74]). Природные соединения этой группы кристаллизуются только в ромбической сингонии.

В кристаллической структуре варвикита атомы переходных металлов координированы шестью атомами кислорода с образованием октаэдров. Такие октаэдры слагают разнонаправленные ленты, лежащие в плоскости bc . Ленты связываются в каркас треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$ (рис. 1в). За счет наличия не связанного с бором кислорода, образующего оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$, структурная формула может быть записана как $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$.

Сложное термическое поведение гомометаллических варвикитов $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{BO}_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}$ и Fe) обусловлено магнитными и структурными фазовыми переходами. При комнатной температуре $\text{V}^{2+}\text{V}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ обладает ромбической сингонией (пр. гр. $Pnma$), а с понижением температуры, по-видимому, происходит несколько структурных переходов, хотя их существование на настоящий момент не подтверждено [47]. Ниже ~ 35 К в $\text{V}^{2+}\text{V}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ происходит переход в ферримагнитное состояние. В моноклинном $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ ($P2_1/n$) были обнаружены антиферромагнитный переход при $T_N = 104$ К и слабый ферромагнетизм ниже 70 К [48], однако в последующих работах было показано, что T_N составляет 26 К [49]. Магнитные измерения на кристаллах $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ [50] для двух направлений приложенного поля относительно оси c позволили выявить одноосную анизотропию. Монокристаллы $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ в [51] исследовали спектроскопическими методами в интервале 7–295 К, где было показано, что дальний магнитный порядок устанавливается при температурах ниже $T_N = 23$ К. Согласно [52], $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ сохраняет моноклинную симметрию до 773 К. Обнаруженная большая разница в значениях суммы валентных усилий для двух позиций Mn позволила предположить наличие зарядового упорядочения Mn^{2+} и Mn^{3+} , возникающего за счет укладки ян–теллеровских искаженных октаэдров $[\text{MnO}_6]$ по двухцепочечной схеме, предпочтительной для моноклинной структуры. Fe-содержащий варвикит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ является наиболее изученным объектом данного семейства. Помимо ферромагнитного перехода ($T_C = 155$ К) обнаружена область существования соразмерно и несоразмерно модулированных ($P2_1/c$) $2a \times b \times c$ фаз с зарядовым упорядочением катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} эквивалентно по обеим кристаллографическим позициям до $T_{CO} = 317$ К, выше которой железо находится в промежуточной степени окисления из-за перераспределения электронов $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ [53–56]. Методом терморентгенографии [56] был обнаружен полиморфный переход от моноклинной к ромбической модификации при температурах 327–347 К, который может быть опре-

делен по изменению угла моноклинности β , значения которого с температурой изменялись от 90.2° (моноклинная модификация) до 90° (ромбическая модификация).

Природный варвикит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ был исследован методом порошковой терморентгенографии в интервале температур от 93 до 513 К [16]. При уточнении экспериментальных данных методом Ритвельда в качестве структурных моделей были взяты моноклинная ($P2_1/c$) и ромбическая ($Pnma$) модификации в интервале температур 93–513 К (шаг по температуре 5–20 К). Однако при использовании моноклинной модели угол β , равный $90.22(2)^\circ$, изменялся в пределах ошибки (вариации $\beta \sim 0.01^\circ$) во всем интервале температур, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии структурного перехода в исследуемом природном варвиките. На температурной зависимости параметров элементарной ячейки вблизи 170 К наблюдался слабый излом, что может быть связано с магнитным переходом при 155 К [53]. В интервале температур 93–400 К основной вклад в анизотропию расширения варвикита вносит предпочтительная ориентировка борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ [4, 33, 75, 76]: термическое расширение в плоскости их нахождения bc минимально, а вдоль перпендикулярной им оси a максимально (табл. 2). Кроме того, выше 270 К начинает проявляться отрицательное расширение вдоль оси b . Выше 400 К, вероятно, в связи с частичным окислением ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} в термическом расширении начинает преобладать затухающий характер по параметрам a и b вплоть до отрицательного линейного и объемного расширения (рис. 1в).

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1A : Δ, $\text{M}^{2+}_3(\text{BO}_3)_2$ ($\text{MO} : \text{V}_2\text{O}_3 = 2 : 1$), $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$, группа котоита, ромбическая сингония, пр. гр. $Pnmm$; две катионные позиции M^{n+} (# 34561-ICSD [74]). Структура представлена в виде плотноупакованного катионного каркаса, сложенного из октаэдров $[\text{MO}_6]^{10-}$ и изолированных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ (рис. 1ж).

Методом магнитометрии были установлены температуры Нееля для $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$ (3, 35 и 55 К), $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ (30 К) и $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (49 К) [57]. Исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности монокристаллов $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ [17] показали, что для первого соединения аномалии на кривых намагниченности имеют место при 10 К, это связано с возможным спин-переориентационным переходом. В случае $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ [18] обнаружены две магнитные аномалии при 10 и 33 К, а также показано, что при повышении температуры металлокислородные октаэдры сжимаются в направлении

длинных связей и удлиняются в направлении коротких. Методами ИК- и КР-спектроскопии, а также терморентгенографии исследованы механизмы динамики решетки в $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ [20] и показано, что структурные переходы отсутствуют в интервале температур 10–300 К. Для $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, вероятно, за счет плотноупакованного катионного каркаса и лежащих под разным углом друг к другу борокислородных треугольников характерна слабая анизотропия расширения (табл. 2, рис. 1г). $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ [19] претерпевает структурный фазовый переход ниже $T_N = 46$ К, связанный с антиферромагнитным упорядочением.

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1Δ : Δ, $\text{R}^{3+}\text{M}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}_2\text{O}_3 : \text{M}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 3 : 4$), группа хантита, тригональная сингония, пр. гр. $P3_121$, $\text{R} = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y}$, $\text{M} = \text{Fe}$ (# 170828-ICSD [74]) и $R32$, $\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$, $\text{M} = \text{Fe}$; одна катионная позиция M^{n+} (# 170829-ICSD [74]). Каркас структуры этих боратов сложен из металл-кислородных октаэдров, атомы бора координированы атомами кислорода с образованием изолированных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ (рис. 1д).

Большой интерес к боратам данного семейства, особенно с $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, вызван проявляемыми ими мультиферроидными и магнитными свойствами, а также структурными фазовыми переходами, происходящими с понижением температуры, от высокотемпературной тригональной модификации $R32$ к низкотемпературной $P3_121$, которые были обнаружены для боратов-хантитов с $\text{R} = \text{Y}$ ($T_s \sim 370$ К), Eu ($T_s \sim 58$ К), Gd ($T_s \sim 155$ К), Tb ($T_s \sim 200$ К), Dy ($T_s \sim 340$ К), Ho ($T_s \sim 365$ К). Температура структурных переходов (табл. 1) увеличивается с ростом ионного радиуса редкоземельного элемента [23]. Магнитное упорядочение в этих боратах обнаруживается при температурах < 40 К, спин-переориентационные фазовые переходы – при температурах < 10 К. В $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ температура Нееля составляет 34 К, это связано с магнитным упорядочением Fe-подрешетки [60, 61]. В Gd- и Tb-аналогах температура Нееля составляет 32 и 40 К соответственно [62]. В работе [63] показано, что квадрупольное приближение удовлетворительно описывает данные продольной магнитострикции в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль оси третьего порядка. По данным метода дифракции нейтронов, в $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ антиферромагнитное упорядочение наблюдается при температурах ниже 39 К, а вблизи 27 К обнаруживаются незначительные аномалии в поведении параметра ячейки a [64]. Температуры Нееля для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (оба имеют пр. гр. $P3_121$)

[58], равные 37 и 38 К, были установлены методами магнитометрии и дифракции нейтронов в функции от температуры. Сильное поляризационное воздействие Fe-подрешетки на ионы Ho^{3+} приводит к одновременному упорядочению обеих подрешеток в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, температура спин-переориентационного перехода в котором равна 5 К. В $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ структурный и спин-переориентационный переходы в диапазоне температур 1.5–520 К не обнаружены [59]. Монокристаллы $(\text{Nd}_{0.91}\text{Bi}_{0.09})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с пр. гр. $R32$ ($T_N = 31$ К) были исследованы методом терморентгеновской дифракции в интервале 20–500 К [22], где структурный переход не обнаружен. При охлаждении в интервале температур 500–90 К параметры ячейки монотонно уменьшаются, но ниже 90 К наблюдается аномальное увеличение параметра c , аналогичное обнаруженному авторами ранее для Gd-, Ho- и Y-аналогов. При понижении температуры связи (Nd,Bi)–O, (Nd,Bi)–B, (Nd,Bi)–Fe, Fe–O, Fe–B и Fe–Fe внутри и между Fe-цепочек сокращаются, в то время как связи B1–O остаются практически неизменными, а B2–O незначительно возрастают, что также сходно с изученными ранее Ho- и Y-аналогами. Авторы предположили, что обнаруженное отрицательное расширение вдоль направления c характерно для Nd-, Gd-, Ho- и Y-хантитов [22]. Деформации полиэдров $[(\text{R,Bi})\text{O}_6]^{9-}$ и $[\text{FeO}_6]^{9-}$ вызваны геометрическими искажениями треугольников $[\text{B}_2\text{O}_3]^{3-}$, связанных с октаэдрами через общие атомы кислорода O_2 . $\text{SmFe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ был исследован в интервале температур 11–400 К в работе [21], где не выявлено структурных переходов в интервале 90–400 К, но обнаружено отрицательное термическое расширение вдоль направления c при температурах ниже 80 К. Механизм изменения длин связей похож на обнаруженный ранее для Nd-, Ho- и Y-аналогов. Температура Нееля в $\text{SmFe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ составляет 32 К. Методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии были исследованы монокристаллы $\text{R}^{3+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Nd, Sm, Gd, Ho}$ и Y) [23] при 25 К, данные сопоставлены с ранее полученными в диапазоне температур 90–500 К. Показано [23], что в указанном интервале температур длины связей B–O, являясь самыми жесткими, практически не изменяются с температурой, а изменения других длин связей аналогичны описанным выше. Исключением являются связи Fe–Fe и углы FeOFe, которые увеличиваются с понижением температуры и, будучи вытянутыми вдоль оси c , объясняют аномальное увеличение соответствующего параметра ячейки. Интересной является и обнаруженная тенденция разворота треугольников $[\text{B}_2\text{O}_3]^{3-}$ к редкоземельным ионам с изменением температуры [23].

Таблица 2. Главные значения тензора термического расширения боратов $M^{2+}_2M^{3+}VO_5$, $M^{2+}M^{3+}VO_4$, $M^{2+}_3(VO_3)_2$, $R^{3+}M^{3+}_3(VO_3)_4$, $M^{3+}VO_3$ и $M^{3+}VO_6$

Соединение, минерал	Пр. гр.	$\alpha (\times 10^6 K^{-1})^*$					$\Delta T (K)^{**}$	Ссылка
		α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	Δ_{max}		
Группа людовигита $M^{2+}_2M^{3+}VO_5$ ($MO : M_2O_3 : B_2O_3 = 4 : 1 : 1$)								
Вонсенит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(VO_3)$	<i>Pbam</i>	-34.6	-29.1	-5.3	-58.3	-0.73	93–115	[9]
		11.9	12.8	8.3	33.1	0.21	293–500	
Азопроит $(Mg, Fe^{2+})_2(Fe^{3+}, Ti)O_2(VO_3)$	<i>Pbam</i>	9.5	5.7	13.1	28.4	0.39	293–1373	[14]
Людовигит $Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}O_2(VO_3)$	<i>Pbam</i>	8.6	7.6	9.1	25.2	0.09	293–600	[15]
Группа пинакиолита $M^{2+}_2M^{3+}VO_5$ ($MO : M_2O_3 : B_2O_3 = 4 : 1 : 1$)								
Халсит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(VO_3)$	<i>P2/m</i>	-24.4	-17.1	-9.3	-50.8	-0.45	93–120	[9]
		14.8	7.4	12.3	35.5	0.33	293–600	
Группа варвикита $M^{2+}M^{3+}VO_4$ ($MO : M_2O_3 : B_2O_3 = 2 : 1 : 1$)								
Варвикит	<i>Pnma</i>	12.2	-0.3	3.9	15.8	1.05	293–513	[16]
	<i>P2₁/n</i>	11.1	2.1	-2.6	10.6	1.61	3–337	Расчет по данным [53]
Группа котоита $M^{3+}_3(VO_3)_2$ ($MO : B_2O_3 = 2 : 1$)								
$Co_3(VO_3)_2$	<i>Pnnt</i>	12.2	11.3	7.5	31	0.24	10–300	Расчет по данным [20]
Группа хантита $R^{3+}M^{3+}_3(VO_3)_4$ ($R_2O_3 : M_2O_3 : B_2O_3 = 1 : 3 : 4$)								
$Nd_{0.91}Bi_{0.09}Fe_3(VO_3)_4$	<i>R32</i>	0.5	0.5	9.4	10.4	0.90	90–500	Расчет по данным [22]
$Sm_{0.93}Bi_{0.07}Fe_3(VO_3)_4$	<i>R32</i>	0.4	0.4	7.8	8.7	0.90	90–400	Расчет по данным [23]
$Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(VO_3)_4$	<i>P3₁21</i>	4.4	4.4	11.1	19.8	0.43	90–360	Расчет по данным [23]
	<i>R32</i>	5.7	5.7	23.3	34.8	0.61	365–500	
$Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$	<i>P3₁21</i>	3.1	3.1	7.0	13	0.39	90–370	Расчет по данным [23]
	<i>R32</i>	10.7	10.7	18.3	40	0.26	375–500	
Группа кальцита $M^{3+}VO_3$ ($M_2O_3 : B_2O_3 = 1 : 1$)								
$FeVO_3$	<i>R3c</i>	4.1	4.1	10.3	18.4	0.43	293–353	[11,12]
		5.6	5.6	13.1	24.3	0.40	353–873	
Группа норбергита $M^{3+}VO_6$ ($M_2O_3 : B_2O_3 = 3 : 1$)								
Fe_3VO_6	<i>Pnma</i>	10.4	7.4	5.6	23.4	0.30	293–513	[10–12]
		12.3	10.1	9.9	32.3	0.11	513–873	

*Значения даны для начальной температуры интервала аппроксимации.

**Интервал аппроксимации.

Коэффициенты термического расширения хантитоподобных боратов были рассчитаны по данным монокристаллических исследований [22, 23] в диапазоне температур от 80–90 до 500 К (табл. 2), в области с отрицательным расширением вдоль оси *c* вычисления не проводили из-за малого числа точек. В целом, для этих боратов независимо от симметрии полиморфов (*P3₁21* и *R32*) характерна резкая анизотропия расширения, т.е. в плоскости расположения треугольников *ab* расширение минимально, а

в перпендикулярном направлении вдоль оси *c* максимално (рис. 1д, табл. 2). При этом более резко анизотропно расширяются бораты (*R32*) с крупными редкоземельными элементами: с уменьшением размера редкоземельного элемента отчетливо прослеживается тенденция к понижению степени анизотропии от $\Delta_{max} = 0.9$ (Nd, Sm) до 0.26 (Y) (табл. 2).

0D–1B-бораты (*n* = 1), 1B : 1A : Δ, $M^{3+}VO_3$ ($M_2O_3 : B_2O_3 = 1 : 1$), M = V, Cr, Fe, группа кальцита, тригональная сингония, пр. гр. *R3c*; катионная позиция

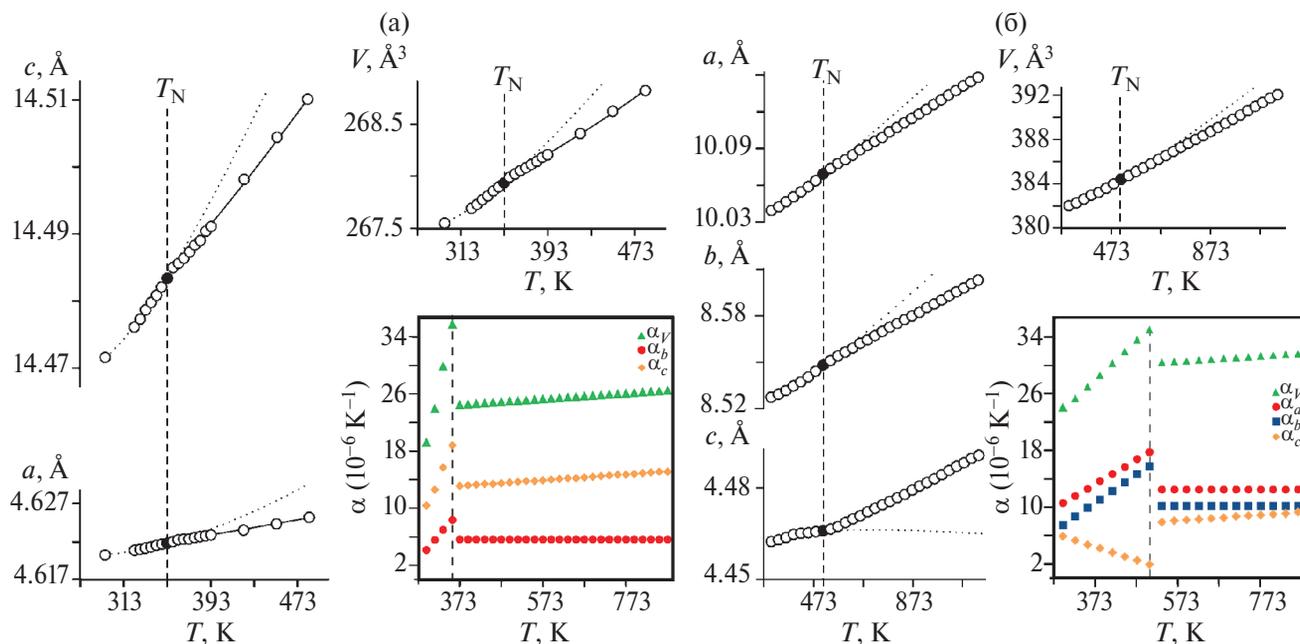


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициентов термического расширения FeBO₃ (а) и Fe₃VO₆ (б).

Feⁿ⁺ (# 34474-ICSD [74]). Кристаллическая структура построена из изолированных плоских треугольников [BO₃]³⁻ и октаэдров [MO₆]⁹⁻ (рис. 1е). Среди кальцитоподобных боратов изучено термическое поведение CrVO₃, VBO₃ и FeVO₃. С изменением температуры ни в одном из них не были обнаружены структурные фазовые переходы. В работе [65], посвященной измерению магнитных и электрических свойств монокристаллов CrVO₃ и VBO₃, было показано, что первый является коллинеарным двухподрешеточным антиферромагнетиком с температурой Нееля *T_N* = 15 К, магнитные моменты в котором лежат вдоль оси третьего порядка *L*₃, а второй – коллинеарным ферромагнетиком с температурой Кюри *T_C* = 32.5 К. В твердых растворах V_{1-x}Cr_xVO₃ увеличение концентрации хрома относительно ванадия приводит к постепенному понижению *T_C*. На монокристаллах VBO₃ и CrVO₃ [66, 67] исследовали анизотропию магнитных свойств при наложении поля параллельно и перпендикулярно базисной плоскости (111). В VBO₃ обнаружена одноосная анизотропия, в CrVO₃ – сосуществование одноосной и гексагональной анизотропии. Как говорилось ранее, FeVO₃ – наиболее изученный борат семейства MBO₃ – является слабым высокотемпературным ферромагнетиком с *T_N* = 348 К, в магнитной структуре которого выделяются две антиферромагнитные подрешетки [68]. Данный борат в настоящее время занимает особое место среди модельных объектов для изучения и объяснения ряда магнитных свойств и явлений. Полученный твердофазным методом

синтеза FeVO₃ исследован впервые методом терморентгенографии в интервале температур 93–1173 К в работах [11, 12], где показано, что борат стабилен до ~900 К, после чего претерпевает твердофазное разложение с образованием гематита α -Fe₂O₃ (900 К) и Fe₃VO₆ (1080 К). На графиках зависимости параметров ячейки FeVO₃ от температуры (рис. 3а) видно, что они изменяют свой характер вблизи *T_N* (особенно хорошо это прослеживается на зависимостях параметра *c* и объема ячейки *V*). Представляется возможным выделить точки излома или особые точки, учет которых при аппроксимации параметров ячейки приводит к обнаружению скачкообразного изменения коэффициентов термического расширения (вставка на рис. 3а).

Во всем интервале температур термическое расширение бората резко анизотропно: максимальное расширение наблюдается вдоль оси *c* ($\alpha_c = 10.3(7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 293 К), т.е. перпендикулярно плоскости изолированных треугольников [BO₃]³⁻, а минимальное – в плоскости *ab* ($\alpha_a = 4.1(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 293 К) (табл. 2), где лежат треугольники (рис. 1е), что характерно для кальцитоподобных соединений [75]. С ростом температуры характер расширения сохраняется, однако после *T_N* интенсивность расширения уменьшается, происходит его затухание по всем кристаллографическим направлениям, т.е. наблюдается сжатие структуры. Подобное поведение можно объяснить сокращением длин связей Fe–O и изменением геометрических пара-

метров соответствующих полиэдров, углов между ними, что сказывается на изменении метрики решетки и, в свою очередь, происходит за счет протекающих магнитострикционных эффектов.

0D–1B-бораты ($n = 1$), 1B : 1Δ : Δ, $M_3^{3+}BO_6$ (M_2O_3 : $B_2O_3 = 3 : 1$), $M = Fe$, группа норбергита, ромбическая сингония, пр. гр. *Pnma*; две катионные позиции M^{n+} (# 1910-ICSD [74]). Структура может быть охарактеризована как плотноупакованный катионный каркас, состоящий из искаженных октаэдров $[FeO_6]^{9-}$. Атомы бора координируются атомами кислорода с образованием изолированных тетраэдров $[BO_4]^{5-}$ (рис. 1ж). Формула может быть представлена как $M_3^{3+}O_2(BO_4)$ за счет наличия двух не связанных с бором атомов кислорода, образующих треугольники $[OM_3]^{7+}$.

Среди боратов данной группы термическое поведение изучено только для Fe_3BO_6 или $Fe_3O_2(BO_4)$ [10–12]. По изменению на температурных зависимостях сверхтонких параметров мессбауэровских спектров было установлено, что T_N составляет ~510 К для обеих позиций Fe^{3+} , что близко к определенной впервые на монокристалле температуре 508 К [69]. Из данных терморентгенографии выявлено, что борат стабилен до ~930 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается появление дифракционных пиков Fe_2O_3 на дифрактограмме, что свидетельствует о начале разложения $Fe_3O_2(BO_4)$. Характер температурных зависимостей параметров ромбической ячейки соединения вблизи T_N изменяется (рис. 3б), это особенно заметно для параметра c . Такие изменения в зависимостях параметров элементарной ячейки могут быть связаны с магнитострикционными и/или магнитоупругими эффектами. Магнитный фазовый переход сопровождается резким скачком коэффициентов термического расширения (вставка на рис. 3б). Соединение расширяется слабо анизотропно в направлениях a и b (табл. 2), это связано с тем, что в структуре имеются борокислородные тетраэдры, связи В–О в которых распределены практически равномерно во всех направлениях, обуславливая близкий к изотропному характер расширения [4, 75, 76]. Такой характер расширения обусловлен также плотноупакованным катионным каркасом, сложенным из связанных по ребрам октаэдров $[FeO_6]^{9-}$ (рис. 1ж). Данный борат является ярким примером вклада оксоцентрированных полиэдров в расширение. Вдоль направления a располагаются вытянутые цепочки из связанных по вершинам и ребрам треугольников $[OFe_3]^{7+}$, вдоль которых с приближением к температуре Нееля наблюдается сжатие, что может

быть вызвано изменением углов FeFeFe в цепочках. С дальнейшим повышением температуры расширение становится близким к изотропному.

0D–2B-бораты ($n = 2$), 2B : 2Δ : ΔΔ, $M^{2+}_2B_2O_5$ ($MO : B_2O_3 = 2 : 1$), $M = Co, Fe$, группа суанита, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; две катионные позиции M^{n+} (# 96562-ICSD [74]). В структуре октаэдры $[MO_6]^{10-}$ образуют четырехрядные бесконечные ленты, вытянутые вдоль короткой диагонали параллелограмма bc , которые “сшиваются” борокислородными димерами $[B_2O_5]^{4-}$ (рис. 1з). Некоторые твердые растворы на основе пироборатов могут кристаллизоваться в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$), при этом мотив кристаллического строения сохраняется. Это семейство наименее изучено. $Fe_2B_2O_5$ является низкотемпературным антиферромагнетиком с $T_N \sim 24$ К [70]. Позднее при исследовании монокристаллов $Fe_2B_2O_5$ [71] в интервале температур 4–300 К было обнаружено, что ниже $T_N = 70$ К соединение упорядочивается антиферромагнитно. Недавно в $Co_2B_2O_5$ ($P\bar{1}$) обнаружен переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 45$ К и спин-переориентационный переход при наложении сильных магнитных полей [72, 73].

Хотя термическое расширение боратов переходных металлов $M^{2+}_2B_2O_5$ пока не изучено, многие пиробораты являются структурно суанитоподобными, в частности с $M^{2+} = Ca, Sr$, моноклинные структуры которых также построены из четырехрядных бесконечных лент CaO_6 - или SrO_7 -полиэдров. Для этих боратов обнаружены серии термических полиморфных переходов и изучено резко анизотропное расширение полиморфов [77, 78]. В их строении сохраняется практически параллельное расположение димеров B_2O_5 – структуры максимально расширяются перпендикулярно плоскостям димеров $[B_2O_5]^{4-}$. Учитывая сходное строение пироборатов, от суанитов переходных металлов следует ожидать подобного характера анизотропии расширения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая данные о кристаллическом строении, магнитных и термических свойствах боратов переходных металлов, изученных в широком интервале температур (преимущественно от 90 до 900 К), можно выделить некоторые закономерности магнитного и термического поведения этих боратов.

Практически все изученные в широком интервале температур бораты относятся к островным структурам, содержащим в подавляющем большинстве изолированные треугольные группы $[BO_3]^{3-}$, соответ-

ственно, содержание V_2O_3 не превышает 50 мол. %. Среди них около половины боратов имеют дополнительный кислород (46%). Термическое расширение изучено только для островных структур с изолированными полиэдрами $[VO_3]^{3-}$ и $[VO_4]^{5-}$. Объемное расширение α_V этих боратов при комнатной температуре варьирует в интервале от 10 до $40 \times 10^{-6} K^{-1}$, что немного меньше, хотя и сопоставимо с расширением боратов двух- и трехвалентных металлов [4, 33, 79]. В интервале низких температур (20–100 К) наблюдается отрицательное объемное расширение (табл. 2), в частности для людвигитов и халсита. Степень анизотропии термического расширения (Δ_{max}) относительно невысока и, как правило, не превышает 0.5, исключения составляют варвикиты и хантитоподобные бораты с крупными редкоземельными элементами, резко расширяющиеся вплоть до сжатия по некоторым направлениям (табл. 2). Одной из причин относительно незначительной анизотропии боратов с изолированными треугольными группами, в частности людвигитов и халсита, является, по-видимому, малое содержание V_2O_3 (4 : 1 : 1) по сравнению, например, с хантитами (1 : 3 : 4). Анизотропия обусловлена главным образом термическими вибрациями борокислородных треугольных группировок, нередко она возрастает с повышением температуры [4, 33, 75, 76], что позволяет предсказать характер анизотропии термического расширения еще не изученных пироборатов с димерами $[V_2O_5]^{4-}$.

Причинами аномального термического поведения параметров решетки, проявляющегося в перегибах, изломах, термическом затухании, являются магнитные переходы и связанная с ними магнитострикция, а также процессы окисления переходных металлов, сопровождаемые изменением длин связей $M^{n+}-M^{n+}$, $M^{n+}-O$ и, следовательно, геометрических параметров соответствующих полиэдров. По изменению термической зависимости параметров элементарной ячейки довольно точно оценивается температура магнитного упорядочивания—разупорядочивания T_{ord} , к которой относятся T_C и T_N .

Окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ проявляется в уменьшении параметров и объема элементарной ячейки вследствие меньшего размера ионов Fe^{3+} по сравнению с ионами Fe^{2+} . При нагревании процесс окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ обнаружен в обогащенных Fe^{2+} -боратах: людвигитах, пинакиолитах и варвикитах. Окисление же ионов Co^{2+} в синтетическом Со-людвигите происходит при более высокой температуре по сравнению с Fe-содержащими людвигитами. Таким образом, согласно результатам ис-

следований, метод терморентгенографии с учетом развиваемого комплексного подхода может быть рекомендован для исследования термически индуцированных магнитных переходов и процессов окисления переходных металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы глубоко признательны рецензентам за уделенные работе внимание и время, ее оценку, а также за полезные комментарии, способствовавшие улучшению статьи. Работа посвящается 300-летию РАН, 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета и 75-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00317), <https://rscf.ru/project/22-13-00317/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. // *Rev. Miner.* 1996. V. 33. P. 41.
2. Touboul M., Penin N., Nowogrocki G. // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. P. 1327. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00173-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00173-0)
3. Yuan G., Xue D. // *Acta Cryst.* 2007. V. B63. P. 353. <https://doi.org/10.1107/S0108768107015583>
4. Bubnova R.S., Filatov S.K. // *Z. Kristallogr.* 2013. V. 228. P. 395. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
5. Huang C., Mutailipu M., Zhang F. et al. // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 2597. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22835-4>
6. Mutailipu M., Poepelmeier K.R., Pan S.L. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 1130. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
7. Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V. et al. // *J. Synchrotron Rad.* 2012. V. 19. P. 559. <https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>
8. Yang Si-Han, Xue H., Guo Sheng-Ping. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 427. P. 213551. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213551>
9. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A. et al. // *Acta Cryst.* 2021. V. B77. P. 1021. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010866>
10. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K. et al. // *Glass Phys. Chem.* 2016. V. 42. P. 202. <https://doi.org/10.1134/S1087659616020048>

11. *Biryukov Y.P., Filatov S.K., Vagizov F.G. et al.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 1980.
<https://doi.org/10.1134/S0022476618080309>
12. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Dmitrieva N.V. et al.* // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. P. 147.
<https://doi.org/10.1134/S1087659619020032>
13. *Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S. et al.* // Acta Cryst. 2020. V. B76. P. 543.
<https://doi.org/10.1107/S2052520620006538>
14. *Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O. et al.* // Acta Cryst. 2022. V. B78. P. 809.
<https://doi.org/10.1107/S2052520622009349>
15. *Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O. et al.* // Acta Cryst. 2023. V. B79. P. 368.
<https://doi.org/10.1107/S2052520623006455>
16. *Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 5. С. 538.
<https://doi.org/10.31857/S0132665123600231>
17. *Bezmaternykh L.N., Sofronova S.N., Volkov N.V. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2012. V. 249. № 8. P. 1628.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201147518>
18. *Казак Н.В., Платунов М.С., Иванова Н.Б. и др.* // ЖЭТФ. 2013. Т. 144. № 1. С. 109.
<https://doi.org/10.7868/S0044451013070122>
19. *Pisarev R.V., Prosnikov M.A., Davydov V.Yu. et al.* // Phys. Rev. 2016. V. B93. P. 134306.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.134306>
20. *Molchanova A.D., Prosnikov M.A., Petrov V.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 865. P. 158797.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158797>
21. *Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Dudka A.P. et al.* // Acta Cryst. 2022. V. B78. P. 546.
<https://doi.org/10.1107/S2052520622003948>
22. *Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Dudka A.P. et al.* // Acta Cryst. 2022. V. B78. P. 1.
<https://doi.org/10.1107/S205252062101180X>
23. *Alekseeva O.A., Smirnova E.S., Frolov K.V. et al.* // Crystals. 2022. V. 12. P. 1203.
<https://doi.org/10.3390/cryst12091203>
24. *Huppertz H.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 131.
<https://doi.org/10.1039/c0cc02715d>
25. *Knyrim J.S., Roefner F., Jakob S. et al.* // Angew. Chem. 2007. V. 119. P. 9256.
26. *Neumair S.C., Kaindl R., Huppertz H.* // Z. Naturforsch. B. 2014. V. 65. № 11. P. 1312.
<https://doi.org/10.1515/znb-2010-1104>
27. *Chezina N., Korolev D., Bubnova R. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 274. P. 259.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.029>
28. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
29. *Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N. et al.* // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44(1). P. 33.
<https://doi.org/10.1134/S1087659618010054>
30. *Ehrenfest P.* // Proc. R. Acad. 1933. V. 36. P. 153.
31. *Филатов С.К., Горская М.Г., Болотникова Н.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 4. С. 594.
32. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. V. A32. 1976. P. 751.
33. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. Санкт-Петербург: Наука, 2008. 760 с.
34. *Еремина Р.М., Мошкина Е.М., Гаврилова Т.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физическая. 2019. Т. 83. № 7. С. 999.
<https://doi.org/10.1134/S0367676519070147>
35. *Eremina R.M., Gavrilova T.P., Moshkina E.M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 515. P. 167262.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167262>
36. *Damay F., Sottmann J., Fauth F. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 192903.
<https://doi.org/10.1063/5.0049174>
37. *Moshkina E., Ritter C., Eremin E. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 245801.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7020>
38. *Moshkina E.M., Eremin E.V., Velikanov D.A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1389. P. 012130.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1389/1/012130>
39. *Gamzatov A.G., Koshkid'ko Y.S., Freitas D.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 232403.
<https://doi.org/10.1063/5.0012490>
40. *Continentino M.A., Fernandes J.C., Guimaraes R.B. et al.* // Eur. Phys. 1999. V. B9. P. 613.
<https://doi.org/10.1007/s100510050805>
41. *Guimaraes R.B., Mir M., Fernandes J. C. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 6617.
42. *Bordet P., Suard E.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 144408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.144408>
43. *Mir M., Guimaraes R.B., Fernandes J.C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 147201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.147201>
44. *Freitas D.C., Continentino M.A., Guimarães R.B. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184422.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184422>
45. *Galdino C.W., Freitas D.C., Medrano C.P.C. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 165138.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.165138>
46. *Galdino C.W., Freitas D.C., Medrano C.P.C. et al.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 195151.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.195151>
47. *Carnicoma E.M., Górnicka K., Klimczuk T. et al.* // J. Solid State Chem. 2018. V. 265. P. 319.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.06.021>
48. *Continentino M.A., Pedreira A.M., Guimaraes R.B. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 014406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.014406>
49. *Goff R.J., Williams A.J., Attfield J.P.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 014426.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014426>
50. *Kazak N.V., Platunov M.S., Knyazev Yu.V. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 393. P. 316.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.081>

51. Gnezdilov V., Pashkevich Yu., Kurnosov V. et al. // *Low Temp. Phys.* 2019. V. 45. P. 1046.
<https://doi.org/10.1063/1.5121280>
52. Kazak N.V., Platonov M.S., Knyazev Yu.V. et al. // *Phys. B: Condens.* 2019. V. 560. P. 228.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.02.019>
53. Atfield J.P., Bell A.M.T., Rodriguez-Martinez L.M. et al. // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. P. 205.
<https://doi.org/10.1039/A804642E>
54. Angst M., Hermann R.P., Schweika W. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 256402.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.0707.3127>
55. Akrap A., Angst M., Khalifah P. et al. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 165106.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.165106>
56. Shimomura S., Nakamura S., Ikeda N. et al. // *J. Magn. Mater.* 2007. V. 310. P. 793.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.184>
57. Newnham R.E., Santoro R.P., Seal P.F. // *Phys. Status Solidi.* 1966. V. 5. P. K17.
58. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20. P. 365209.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/365209>
59. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 206002.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/20/206002>
60. Dyakonov V.P., Szymczak R., Prokhorov A.D. et al. // *Eur. Phys. J.* 2010. V. B 78. P. 291.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-10059-3>
61. Boldyrev K.N., Stanislavchuk T.N., Klimin S.A. et al. // *Phys. Lett. A.* 2012. V. 376. P. 2562.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2012.06.028>
62. Klimin S.A., Kuzmenko A.B., Kashchenko M.A. et al. // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 054304.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.054304>
63. Demidov A.A., Kolmakova N.P., Volkov D.V. et al. // *Phys. B: Condens.* 2009. V. 404. P. 213.
64. Ritter C., Pankrats A., Gudim I. et al. // *J. Physics: Conference Series.* 2012. V. 340. P. 012065.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/340/1/012065>
65. Bither T.A., Frederick C.G., Gier T.E. et al. // *Solid State Commun.* 1970. V. 8. P. 109.
66. Балаев А.Д., Иванова Н.Б., Казак Н.В. и др. // *Физика твердого тела.* 2003. Т. 45. № 2. С. 273.
67. Eibschütz M., Pfeiffer L., Nielsen J.W. // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 1276.
68. Овчинников С.Г., Руденко В.В., Казак Н.В. и др. // *ЖЭТФ.* 2020. Т. 158. № 1 (7). С. 184.
<https://doi.org/10.31857/S0044451020070160>
69. Wolfe R., Pierce R.D., Eibschütz M. et al. // *Solid State Commun.* 1969. V. 7. P. 949.
70. Fernandes J.C., Sarrat F.S., Guimaraes R.B. et al. // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 104413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104413>
71. Kawano T., Morito H., Yamada T. et al. // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.009>
72. Kawano T., Morito H., Yamane H. // *Solid State Sci.* 2010. V. 12. P. 1419.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.021>
73. Казак Н.В., Бельская Н.А., Мошкина Е.М. и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 2021. Т. 114. № 2. С. 89.
<https://doi.org/10.31857/S123456782114007X>
74. Zagorac D., Müller H. Ruehl S. et al. // *Appl. Cryst.* 2019. V. 52. P. 918.
<https://doi.org/10.1107/S160057671900997X->
75. Bubnova R.S., Filatov S.K. // *Struct. Chem.* 2016. V. 27(6). P. 1647.
<https://doi.org/10.1007/s11224-016-0807-9>
76. Filatov S.K., Bubnova R.S. // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2015. V. 56(1). P. 24.
77. Yukhno V., Volkov S., Bubnova R. et al. // *Solid State Sci.* 2021. V. 121. P. 106726.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106726>
78. Volkov S., Dušek M., Bubnova R. et al. // *Acta Cryst.* 2017. V. B73. P. 1056.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617012689>
79. Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. et al. // *Struct. Chem.* 2016. V. 27(6). P. 1663.
<https://doi.org/10.1007/s11224-016-0810-1>

ТHERMOCRYSTALLOCHEMISTRY OF MAGNETIC MATERIALS WITH MANAGED PROPERTIES (REVIEW)

R. S. Bubnova^{a,*}, Y. P. Biryukov^b, and S. K. Filatov^b

^a*Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS), Saint Petersburg, 199034 Russia*

^b*Institute of Earth Sciences, Department of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

This paper presents a short review of comprehensive studies of synthetic and natural borates possessing non-trivial temperature-dependent magnetic properties. Particular attention is paid to identifying correlations between crystal structure, chemical composition, thermal behavior and magnetic phase transitions.

Keywords: borates, magnetic properties, multiferroics, phase transitions, crystal structure, thermal expansion