

УДК 539.3

РАСТВОР-РАСПЛАВНЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Mn_{2-x}Mg_xBO_4$ **С.Н. Софронова^{1†}, Е.М. Мошкина^{1,2}, Н.В. Казак¹, Н.А. Бельская²,
Л.А. Соловьев³, Л.Н. Безматерных¹**

†ssn@iph.krasn.ru

¹Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, 660036, Красноярск, Россия²Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнева, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31, 660037, Красноярск, Россия³Институт химии и химической технологии, Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 24, 660036 Красноярск, Россия

Исследуемые в данной работе твердые растворы со структурой варвикита представляют значительный интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку данные объекты относятся к квази-низкоразмерным магнетикам. В структуре варвикита четыре октаэдра, объединяясь общими гранями, формируют ряд, ряды объединяются в ленты, распространяющиеся вдоль короткой оси. Общая формула соединений со структурой варвикита $M^{2+}M^{3+}BO_4$. В структуре варвикита разновалентные металлические ионы занимают две кристаллографически неэквивалентные октаэдрические позиции 4c: M1 и M2. Марганцевый варвикит Mn_2BO_4 демонстрирует зарядовое упорядочение: позиция M1 занята ионами Mn^{3+} , позиция M2- ионами Mn^{2+} . Особый интерес представляет система твердых растворов с замещением в двухвалентной подсистеме на немагнитный ион и сохранением ян-теллеровских ионов Mn^{3+} в трехвалентной подсистеме. С использованием раствор-расплавного синтеза были получены монокристаллы твердых растворов оксиборатов $Mn_{2-x}Mg_xBO_4$ ($x = 0.91, 1.00, 1.10, 1.14, 1.20$) со структурой природного минерала варвикита. Структура и параметры решетки полученных образцов были определены с помощью метода порошкового рентгеноструктурного анализа. Сравнение структурных данных полученных образцов и известных составов позволяет предположить, что концентрации магния для всех синтезированных образцов значительно меньше концентраций «по закладке». При увеличении концентрации магния параметры решетки плавно уменьшаются. При максимальных значениях концентрации магния наблюдается изменение угла моноклинности, хотя структура остается в варвикитной фазе. Вероятно, концентрация $x_c \approx 0.76$ является критической для стабилизации варвикитной фазы, при дальнейшем увеличении концентрации Mg происходит переход на фазу такеучит или людвигит.

Ключевые слова: варвикиты, структура, твердые растворы, антиферромагнетики, ферромагнетики.**FLUX TECHNIQUE AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $MN_{2-x}MG_xBO_4$** **S.N. Sofronova^{1†}, E.M. Moshkina^{1,2}, N.V. Kazak¹, N.A. Bel'skaya²,
L.A. Soloviev³, L.N. Bezmaternikh¹**

†ssn@iph.krasn.ru

¹Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KIPh SB RAS, Akademgorodok, 50, Bil.38, Krasnoyarsk, 660036, Russia²Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsky Rabochy Pr., 31, Krasnoyarsk, 660037, Russia³Institute of Chemistry and Chemical Technology, Federal Research Center KIPh SB RAS, Akademgorodok, 50, Bil.24, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Solid solutions with the warwickite structure which investigated in this paper are very interesting object from fundamental point of view, because they belong to a quasi-low dimensional magnetic. There are four octahedra in the warwickite structure which form row. The rows form the ribbon along short axis. The general formula of warwickite is $M^{2+}M^{3+}BO_4$. Multivalent metallic ions sit in two crystallographic positions 4c:M1 and M2. Mn_2BO_4 warwickite shown the charge ordering: Mn^{3+} ions sit in M1 position, Mn^{2+} ions sit in M2 position. The most interesting systems are solid solutions where divalent ions are replaced by non-magnetic ions, but the Jahn-Teller Mn^{3+} ions stay in solid solutions. Solid solutions of oxyborates $Mn_{2-x}Mg_xBO_4$ ($x = 0.91, 1.00, 1.10, 1.14, 1.20$) with the warwickite structure were grown using the flux technique. The structure and lattice parameters were studied by the powder X-ray diffraction analysis. Comparison of the structural data of the obtained and known samples implies that the magnesium concentration of all the obtained samples is lower than the magnesium concentration in the flux. When the magnesium concentration increases the lattice parameters decrease slowly. The monoclinic angle changes at the maxima of the magnesium concentration, but the structure still is in warwickite phase. The concentration $x_c \approx 0.76$ is assumed to be critical for stabilizing the warwickite phase. When the magnesium concentration increases, the structure transforms into other phases: takeuchite or ludwigite.

Keywords: warwickites, structure, solid solution, antiferromagnet, ferrimagnet.

Введение

Семейство оксиборатов со структурой варвикита (*warwickite*) с общей формулой $M^{2+}M^{3+}VO_4$ ($M^{2+}, M^{3+} = Mg, Ca, Cd, Ti, Cu, Ni, Cr, Co, Mn, Fe, Sc, In$) насчитывает несколько десятков представителей, содержащих в составе только магнитные, только немагнитные, либо смешанные катионы [1-5]. Исследование свойств варвикитов представляет значительный интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку данные объекты относятся к квазинизкоразмерным магнетикам. В структуре варвикита металлические ионы занимают две кристаллографически неэквивалентные октаэдрические позиции 4e: M1 и M2. Четыре октаэдра, объединяясь общими гранями, формируют ряд M2-M1-M1-M2. Ряды объединяются в ленты (*ribbons*), распространяющиеся вдоль *c*-оси. В гетерометаллических соединениях ($M^{2+} \neq M^{3+}$) распределение металлических ионов по неэквивалентным позициям, как правило, носит случайный характер, поэтому данные системы являются катионно-разупорядоченными. Экспериментальные и теоретические работы показали, что интересные и неожиданные свойства рассматриваемых систем, можно объяснить в рамках модели случайно взаимодействующих спинов. С магнитной точки зрения такие системы рассматриваются как гейзенберговские антиферромагнитные цепочки со случайным обменом (РЕНАС) [1, 6]. При понижении температуры гетерометаллические соединения испытывают магнитный переход в состояние спинового стекла [6]. Несмотря на разнообразие катионных замещений, существует только два гомометаллических ($M^{2+} = M^{3+}$) варвикита, которые характеризуются катионным упорядочением и дальним магнитным порядком: Mn_2VO_4 , Fe_2VO_4 [7, 8].

Марганцевый варвикит Mn_2VO_4 (пространственная группа $R2_1/c$) один из немногих материалов, демонстрирующих зарядовое упорядочение: позиция M1 занята ионами Mn^{3+} , позиция M2- ионами Mn^{2+} [9]. Упорядочение d_z^2 -орбиталей в позиции M1 возникает вследствие искажения Яна-Теллера MnO_6 октаэдра. Ниже $T_N = 26$ К материал испытывает переход в антиферромагнитное состояние [9]. Существует несколько факторов, влияющих на устойчивость структуры и степень заполнения той или иной металлической позиции, и, в конечном итоге, определяющим физические свойства варвикитов. Среди них: различие в ионных ра-

диусах изоморфно замещающих друг друга катионов, строение электронной оболочки катионов и степень искажения кислородных октаэдров. В работе [1] авторы высказывают предположение о том, что структура варвикита является стабильной при условии, когда ионный радиус двухвалентного иона больше, или, по крайней мере, равен ионному радиусу трехвалентного иона, т.е. $r_i(M^{2+}) \geq r_i(M^{3+})$. Однако, используя это заключение, можно ожидать возникновения варвикитной структуры в ряде $Ca^{2+}-M^{3+}$ ($3d$ металл), который, тем не менее, не удалось получить на сегодняшний день. Также обращают на себя внимание соединения $MgScVO_4$ [1], $NiScVO_4$ [3], в которых ионные радиусы металлических ионов не удовлетворяют данному условию. Вероятно, различие в ионных радиусах замещающих металлов является необходимым, но не достаточным условием для стабилизации варвикитной фазы, и другие факторы, такие как локальные искажения координационных октаэдров, играют в этом процессе не менее важную роль.

В этой связи особый интерес представляет система твердых растворов с изовалентным замещением в двухвалентной подсистеме с сохранением ян-теллеровских ионов Mn^{3+} в трехвалентной подсистеме. Предполагается, что такой подход позволит изменять и регулировать характеристики материала, в том числе магнитные. Появляется возможность менять силу и знак обменного взаимодействия, изменяя величину спинов и их концентрацию в цепочках.

Основными объектами исследования данной работы являются оксибораты $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$ на основе мономарганцевого варвикита. Известно несколько ранних работ, посвященных исследованию структурных свойств оксиборатов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$ [10]. Авторам удалось синтезировать образцы Mn-Mg оксиборатов разных фаз, в том числе и фазы варвикита, с помощью высокотемпературного отжига пеллет, состоящих из смесей порошков MgO , Mn , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , V_2O_5 , и провести их структурную характеристику с помощью порошкового рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Авторам [11] удалось синтезировать монокристаллические образцы варвикита $Mg_{0.76}Mn_{1.24}VO_4$ с помощью раствор-расплавного метода, где в качестве растворителя использовалась бура. Исходные окислы $2MgO + 2Mn_2O_3 + 3V_2O_5$ в смеси с растворителем отжигались при температуре 900 °C, а затем при понижении температуры до 600 °C в течение 5 часов, и до комнатной температуры в течение нескольких часов. В результате была

проведена структурная характеристика, уточнен состав ($Mg_{0.76}Mn_{1.24}VO_4$), координаты атомов и оценено распределение катионов Mn/Mg по позициям. Согласно данным по распределению катионов, позиция 1 преимущественно занята катионами Mn^{3+} [10, 11].

Несмотря на существование нескольких работ, посвященных синтезу и исследованию структуры Mg-Mn оксидов, на сегодняшний день, ни термодинамические, ни магнитные свойства данных соединений не изучались. Целью данной работы является изучение условий устойчивого роста монокристаллов гетерометаллических варвикитов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$ на основе ян-теллеровских ионов и их кристаллической структуры с последующим исследованием магнитных и термодинамических свойств.

$$(100 - n)\% \text{ mass. } (Bi_2Mo_3O_{12} + pV_2O_3 + qNa_2O) + n\% \text{ mass. } \left(\frac{2-x}{2} Mn_2O_3 + xMgO + \frac{1}{2} B_2O_3 \right).$$

Содержание оксида магния x , весовые коэффициенты q и p , и концентрация n приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры растворов-расплавов: содержание магния (x), концентрация кристаллообразующих оксидов (n), весовые коэффициенты перед оксидами бора и натрия (q и p , соответственно), температуры насыщения растворов расплавов ($T_{нас}$)

x	0.91	1.00	1.10	1.14	1.20
$n, \%$	21.8	22.7	23.4	24.3	25.0
q	1.05	1.4	1.75	2.1	2.45
p	1.7	1.65	1.58	1.47	1.39
$T_{нас}, ^\circ C$	845	870	880	885	895

Растворы-расплавы для каждого x и соответствующих параметров раствор-расплавной системы (1), готовились в платиновом тигле ($V=100 \text{ см}^3$), при $T = 1100 \text{ }^\circ C$ последовательным сплавлением смесей порошков $Bi_2Mo_3O_{12}$ и V_2O_3 , затем Mn_2O_3 и MgO , последним порциями добавлялся порошок Na_2CO_3 . Высокотемпературной кристаллизующейся фазой, в достаточно широком температурном интервале (не менее $40 \text{ }^\circ C$), является фаза варвикита $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$. Температуры насыщения растворов-расплавов в зависимости от концентрации x , представлены в таблице 1.

Монокристаллы оксидов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$ были выращены при спонтанном зарождении. После этапа приготовления, раствор-расплав выдерживался в течении 3-х часов при $T = 1100 \text{ }^\circ C$ до полной гомогенизации. После гомогенизации в тигель с раствором-расплавом погружался платиновый кристаллодержатель в

1. Рост кристаллов

Для выращивания монокристаллических образцов ряда твердых растворов оксидов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$ использовался раствор-расплавный метод. Однако, в отличие от [11], где также был использован данный метод с растворителем на основе буры, были использованы растворы-расплавы на основе $Bi_2Mo_3O_{12}$, разбавленные карбонатом натрия Na_2CO_3 . Растворы-расплавы на основе тримоллибдата висмута хорошо зарекомендовали себя при синтезе оксидов переходных металлов ранее [12-14].

Раствор-расплавная система для выращивания оксидов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$ имела вид:

виде стержня. Затем, температура в печи быстро понижалась до температуры насыщения (табл.1), после чего температура понижалась медленно, со скоростью $4 \text{ }^\circ C/\text{сут.}$ Через пять суток, кристаллодержатель с монокристаллами извлекался из тигля. Выросшие монокристаллы в виде черных призм, длиной до 5 мм и поперечным размером до 0.4 мм, отделялись от кристаллодержателя и остатков раствор-расплава травлением в 20% растворе азотной кислоты. Были получены монокристаллы пяти твердых растворов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$ с $x=0.91, 1.00, 1.10, 1.14, 1.20$.

2. Рентгеновская дифракция

Измерение рентгеновской дифракции были выполнены с использованием PANalytical X'Pert PRO дифрактометра, параметры эксперимента такие же, как и в работе [6]. Дифрактограммы некоторых полученных образцов приведены на рис.1.

Состав образцов по закладке, параметры и объем элементарной ячейки, определенные по методу Ритвильда, приведены в таблице 2. Пространственная группа для образцов 1-4: $P12_1/n1$ подобна незамещенному Mn_2VO_4 , для образца 5 пространственная группа $P12_1/c1$, такая же как для соединения $Mg_{0.76}Mn_{1.24}VO_4$, ранее полученного в работе [11].

Все полученные образцы имеют структуру варвикита, однако, значительно изменяется угол моноклинности: если у образцов 1-4 угол моноклинности β_1 немного превышает 90° (рис.2), то у образца 5 и $Mg_{0.76}Mn_{1.24}VO_4$ происходит изменение и резкое уменьшение угла моноклинности $\beta_2 \approx 85^\circ$ (рис.2). Как уже отмеча-

лось выше, образец 5 очень похож на $Mg_{0.76}Mn_{1.24}VO_4$, близки параметры решетки

концентрация магния в этих соединениях также близка и в кристалл магния вошло меньше, чем закладывалось в раствор-расплав.

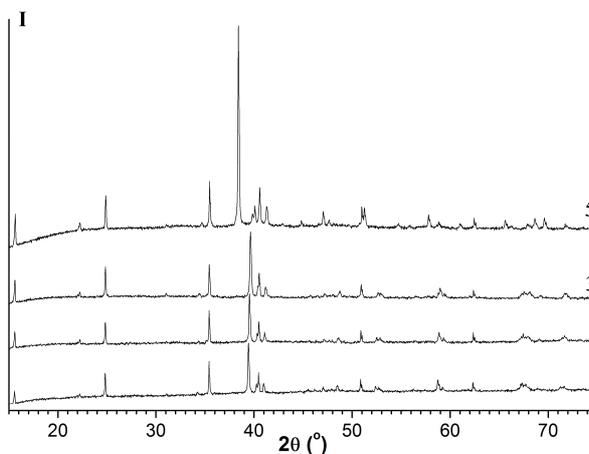


Рис.1. Дифрактограммы исследуемых варвикитов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки твердых растворов варвикитов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$

	Простр. группа	x (по закладке)	a , Å	b , Å	c , Å	β , grad	V , Å ³
Mn_2VO_4	$P12_1/n1$	0.00	9.2934	9.5413	3.2475	90.7510	287.9300
Образец 1	$P12_1/n1$	0.91	9.2988	9.4213	3.2136	90.6240	281.5140
Образец 2	$P12_1/n1$	1.00	9.2964	9.3939	3.2050	90.6000	279.8750
Образец 3	$P12_1/n1$	1.10	9.2942	9.3729	3.1965	90.5860	278.4440
Образец 4	$P12_1/n1$	1.14	9.2907	9.3418	3.1856	90.5110	276.4700
Образец 5	$P12_1/c1$	1.20	9.3697	9.2882	3.1834	85.7148	276.2730
$Mg_{0.76}Mn_{1.24}VO_4$	$P12_1/c1$	0.76 ¹	9.3700	9.2790	3.1810	85.6500	275.7730

¹ – концентрация определена методом рентгеновской дифракции

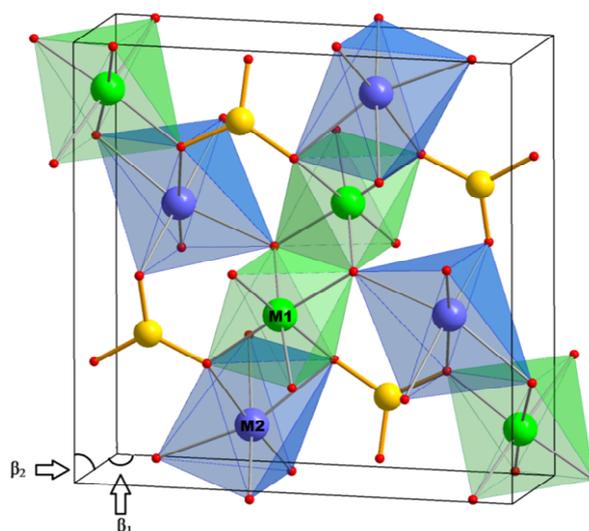


Рис.2. Кристаллическая структура варвикитов $Mn_{2-x}Mg_xVO_4$. При частичном замещении ионов Mn^{2+} ионами Mg^{2+} , меняется угол моноклинности

Как видно из таблицы 2 все параметры кристаллической решетки уменьшаются от образца 1 к образцу 4, что свидетельствует об увеличении концентрации магния в составах, однако,

реальная концентрация магния в кристаллах меньше и будет определена в дальнейших исследованиях.

Вероятно, увеличение концентрации магния приводит к значительным искажениям кристаллической структуры и в области концентраций 0.76 происходят существенные изменения угла моноклинности, хотя структура еще остается в варвикитной фазе. При дальнейшем увеличении содержания магния $x > 0.76$, структура варвикита не реализуется. Данный вывод согласуется с результатами работ [12, 13], в которых показано, что при большом содержании магния реализуется структура такеучита $Mg_{1.71}Mn_{1.29}BO_5$ [12] или людвигита $Mg_{1.93}Mn_{1.07}BO_5$ [13].

В дальнейшем интересно провести ряд синтезов в области концентраций ионов магния $x = 0.76$ для исследования стабильности варвикитной фазы, а также исследование магнитных свойств полученных образцов.

Заключение

С использованием раствор-расплавного синтеза были получены монокристаллы твердых растворов оксиборатов $Mn_{2-x}Mg_xBO_4$ ($x=0.91, 1.00, 1.10, 1.14, 1.20$) со структурой природного минерала варвикита. Методом порошковой рентгеновской дифракции были уточнены параметры решетки. Сравнение структурных данных полученных образцов и известных составов позволяет предположить, что концентрации для всех синтезированных образцов значительно меньше концентраций «по закладке». При концентрациях магния $x_c \approx 0.76$ угол моноклинности меняется скачком, при этом структура варвикита сохраняется. Вероятно, концентрация x_c является критической для стабилизации варвикитной фазы, при дальнейшем увеличении концентрации Mg происходит переход на фазу такеучит или людвигит.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-243007.

Список используемой литературы

1. Capponi J.J., Chenavas J., Joubert J.C. Sur de nouveaux borates mixtes des métaux de transition isotopes de la warwickite // *J. Solid State Chem.* – 1973. – 7. – P. 49–54.
2. Buerger M.J., Venkatakrishan V. Crystals with the warwickite structure // *Mat. Res. Bull.* – 1972. – 7. – P. 1201–1208.
3. Bluhm K., Müller-Buschbaum H.K.. Ein synthetischer, Warwickit mit statistischer Metallverteilung: $NiScBO_4$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1990. – V.585. – P. 87–92.
4. Venkatakrishan V., Buerger M.J. The crystal structure $FeCoOBO_3$ // *Z. Kristallogr.* – 1972. – V.135. – P. 321–338.
5. Apostolov A., Mikhov M., Toholakov P. Magnetic properties of boron ferrites $FeBMeO_4$ // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1979. – V.56. – K33.
6. Platonov M.S., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., et al. Effect of Fe-substitution on the structure and magnetism of single crystals $Mn_{2-x}Fe_xBO_4$ // *Journal of Crystal Growth.* – 2017. – V.475. – P. 239–246.
7. Rivas-Murias B., Rivadulla F., Sanchez-Andujar M., et al. Role of t_{2g} versus e_g interactions in the physical properties of A_2OBO_3 ($A = Mn, Fe$) // *Chem. Mater.* – 2006. – 18. – P. 4547–4552.
8. Continentino M.A., Pedreira A.M., et al. Specific heat and magnetization studies of Fe_2OBO_3 , Mn_2OBO_3 , and $MgScOBO_3$ // *Phys. Rev. B.* – 2001. – 64(1). – P. 014406.
9. Kazak N.V., Platonov M.S., Knyazev Yu.V., et al. Uniaxial anisotropy and low-temperature antiferromagnetism of Mn_2BO_4 single crystal // *JMMM.* 2015. – V.393. – P. 316–324.
10. Cooper J.J., Tilley R.J.D. An electron microscope and X-ray diffraction study of some synthetic $(Mg,Mn)_3BO_5$ oxyborates // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1992. – V.97. – P. 452–465.
11. Norrestam R. Structural investigation of two synthetic warwickites: Undistorted orthorhombic $MgScOBO_3$ and distorted monoclinic $Mg_{0.76}Mn_{1.24}OBO_3$ // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1989. – V.189. – P. 1–11.
12. Norrestam R., Bovin J.O. The crystal structure of takeuchiite, $Mg_{1.71}Mn_{1.29}BO_5$: A combined single crystal X-ray and HRTEM study // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1987. – V.181. – P. 135–149.
13. Norrestam R., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $Mg_{1.93}Mn_{1.07}O_2BO_3$ and $Co_3O_2BO_3$ // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1989. – V.189. – P. 33–41.

Поступила в редакцию 06.12.18.

Сведения об авторах

Софронова Светлана Николаевна, к.ф.-м.н., доцент, н.с. ИФ СО РАН, ssn@iph.krasn.ru
 Мошкина Евгения Михайловна, к.ф.-м.н., доцент, н.с. ИФ СО РАН, СибГАУ, ekoles@iph.krasn.ru
 Казак Наталья Валерьевна, к.ф.-м.н., с.н.с. ИФ СО РАН, nat@iph.krasn.ru
 Бельская Надежда Алексеевна, студент СибГАУ, nadejda-bels@mail.ru
 Соловьев Леонид Александрович, к.х.н., с.н.с. ИХХТ СО РАН, leosol@icct.ru
 Безматерных Леонард Николаевич, к.ф.-м.н. ИФ СО РАН