

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ  $\text{FeVO}_3$  И  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ© 2019 г. Я. П. Бирюков<sup>1</sup>, Р. С. Бубнова<sup>1,2,\*</sup>, Н. В. Дмитриева<sup>1,2</sup>, С. К. Филатов<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, ИНОЗ, каф. кристаллографии,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

\*e-mail: rimta\_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2018 г.

После доработки 21.11.2018 г.

Принята к публикации 05.12.2018 г.

В настоящей работе представлены результаты исследования термического поведения антиферромагнетиков  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  по данным низкотемпературной терморентгенографии. Параметры элементарной ячейки при различных температурах уточнены методом Ритвелда. Рассчитаны коэффициенты термического расширения. Описана взаимосвязь расширения с кристаллическим строением.

**Ключевые слова:** бораты железа, антиферромагнетики, терморентгенография, термическое расширение, низкие температуры

DOI: 10.1134/S0132665119020033

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря редкому сочетанию магнитных [1], магнитоакустических [2], резонансных [3], электрических и электрохимических [4] свойств, антиферромагнетики  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  являются объектами многочисленных исследований, находят свое применение в источниках синхротронного излучения [3], магнитных элементах памяти [5], анодных материалах для Li- и Na-ионных аккумуляторов [4, 6], электродах в газовых сенсорах [7], могут являться перспективными материалами для спинтроники.

Кристаллическая структура данных боратов состоит из октаэдров  $\text{FeO}_6$  и борокислородных анионных групп, таких как изолированные треугольники в  $\text{FeVO}_3$  (#34474-ICSD, тригональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c$ , структурный тип кальцита,  $a = 4.626(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.493(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 268.6(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$  [8]) и изолированные тетраэдры в  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  (#1910-ICSD, ромбическая сингония, пр. гр.  $Pnma$ , изоструктурен норбергиту,  $a = 10.048(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.531(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.466(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 382.82 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  [9]). В структуре  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  можно выделить анионоцентрированные треугольники  $\text{OFe}_3$  [10].

Цель данной работы – исследование термического поведения  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  в условиях отрицательных температур методом терморентгенографии, расчет значений коэффициентов термического расширения  $\alpha$  в широком интервале температур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез.* Образцы  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  были получены методом твердофазного синтеза из реактивов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.99%) “ос. ч” и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (99.90%) “х. ч”. Полученные смеси компонентов тщательно перетирали в агатовой ступке в течение 1 ч, после чего прессовали таблетки в механическом прессе под давлением 80 кг/см<sup>2</sup>. Для получения  $\text{FeVO}_3$  суммарное время выдержки при температуре 670°C составило 100 ч, для  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  – 900°C и 20 ч. Синтез был осуществлен в высокотемпературной печи Nabertherm НТС. Фазовый состав полученных образцов определен методом порошковой рентгеновской дифракции (Rigaku MiniFlex II,  $\text{CoK}\alpha$ ,  $2\theta = 5^\circ\text{--}70^\circ$ ). Параметры элементарной ячейки боратов и количественный фазовый анализ образцов определены при уточнении кристаллической структуры методом Ритвельда (при 25°C). Образец 1 : 1 содержал 93 мас. %  $\text{FeVO}_3$  и 7 мас. % примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $a = 4.623(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.482(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 268.1(6) \text{ \AA}^3$ ;  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  был однофазным,  $a = 10.042(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.531(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.464(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 382.4(3) \text{ \AA}^3$ .

*Терморентгенография.* Терморентгенографические съемки образцов  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  выполняли с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV со следующими параметрами: низкий вакуум, охлаждение азотом,  $\text{CoK}\alpha$ , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra.  $\text{FeVO}_3$  исследовали в интервале температур от  $-180$  до  $70^\circ\text{C}$  с шагом  $10^\circ\text{C}$  в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ ,  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  в интервале от  $-150$  до  $150^\circ\text{C}$ , шаг  $20^\circ\text{C}$ ,  $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ . Обработку экспериментальных данных, вычисление параметров элементарной ячейки, аппроксимацию в функции от температуры и определение коэффициентов и фигур коэффициентов термического расширения проводили с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [11]. Кристаллические структуры были визуализированы с использованием программы VESTA [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В интервале температур исследования образцы  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  не претерпевали фазовых превращений. На рис. 1, *a*, *b* приведены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры.

Параметры элементарной ячейки и объем ячейки  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  были аппроксимированы полиномами второй степени во всем интервале температур исследования. Вычисленные по этим полиномам коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что  $\text{FeVO}_3$  расширяется резко анизотропно, что ожидаемо для соединения со структурой типа кальцита (рис. 2, *a*). Можно отметить, что и в области минимальных температур данное соединение не испытывает отрицательного теплового расширения (сжатия). Степень анизотропии  $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$  уменьшается с ростом температуры.

$\text{Fe}_3\text{VO}_6$  расширяется анизотропно (табл. 1), с ростом температуры наблюдается увеличение степени анизотропии. Сопоставление кристаллической структуры  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  с фигурами коэффициентов тензора термического расширения приведено на рис. 2, *b*. Полученные данные сопоставимы с опубликованными ранее результатами исследования термического поведения  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  в интервале температур  $20\text{--}900^\circ\text{C}$  [9].

Термическое расширение обоих соединений обусловлено, главным образом, особенностями их кристаллического строения. Так, максимальное расширение  $\text{FeVO}_3$  наблюдается вдоль оси *c*, т.е. перпендикулярно плоскости изолированных борокислородных треугольников, минимальное – в плоскости *ab*, в которой они находятся, что

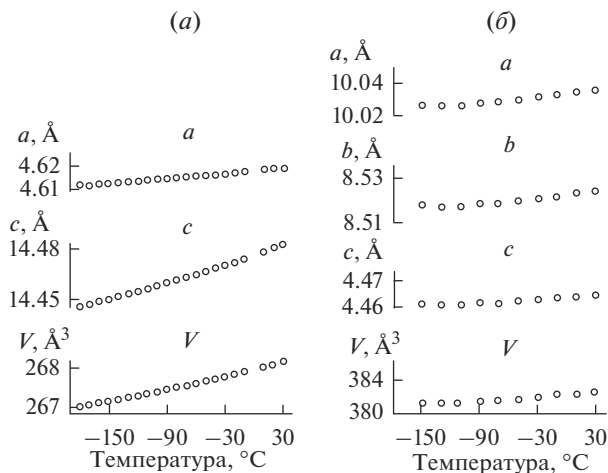
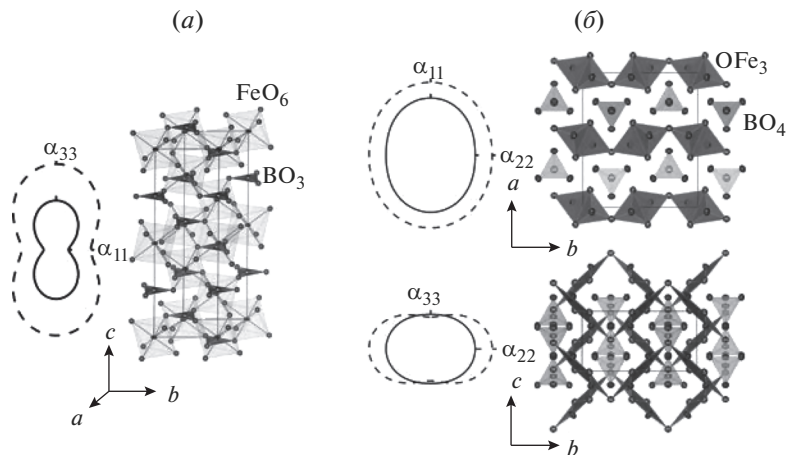


Рис. 1. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки FeBO<sub>3</sub> (а) и Fe<sub>3</sub>VO<sub>6</sub> (б).

ожидаемо для кальцитоподобных соединений [13]. Fe<sub>3</sub>VO<sub>6</sub> расширяется практически изотропно в направлении *ab*, что обусловлено присутствием изолированных тетраэдров VO<sub>4</sub>, связи В–О внутри которых распределены в трехмерном пространстве относительно равномерно, что приводит к практически изотропному расширению вдоль данного направления. В то же время можно заключить, что располагающиеся вдоль оси *c* цепочки, сложенные треугольниками OFe<sub>3</sub>, практически не испытывают сжатия

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения FeBO<sub>3</sub> при некоторых температурах

Коэффициент $\alpha$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) FeBO <sub>3</sub>	Температура (°C)		
	–180	–80	30
$\alpha_a = \alpha_b$	1.4(2)	2.8(1)	4.7(3)
$\alpha_c$	5.5(3)	8.1(2)	11.7(5)
$\alpha_V$	8.3(4)	13.8(2)	21.3(6)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	4	3	2.5
Коэффициент $\alpha$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) Fe <sub>3</sub> VO <sub>6</sub>	Температура (°C)		
	–150	–50	30
$\alpha_a$	7.1(6)	8.8(3)	10.1(2)
$\alpha_b$	5.5(1)	7.2(4)	8.5(3)
$\alpha_c$	4.3(6)	4.4(3)	4.4(3)
$\alpha_V$	17.1(6)	20.9(4)	23.1(5)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	1.6	2	2.3



**Рис. 2.** Кристаллические структуры в сопоставлении с фигурами тензора термического расширения: структура  $\text{FeVO}_3$  (а) представлена в виде изолированных треугольников  $\text{VO}_3$  и октаэдров  $\text{FeO}_6$ , структура  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  (б) – изолированных тетраэдров  $\text{VO}_4$  и цепочек, сложенных оксоцентрированными треугольниками  $\text{OFe}_3$  (сплошными линиями на фигурах коэффициентов тензора термического расширения обозначены минимальные температуры, пунктирными –  $30^\circ\text{C}$ ).

или распрямления вдоль оси  $c$ , что подтверждается слабым изменением коэффициента  $\alpha_c$  с температурой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что бораты  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  не претерпевают фазовых превращений, т.е. стабильны во всем интервале температур исследования. Термическое расширение обоих соединений обусловлено, главным образом, особенностями их кристаллического строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00644. Рентгенография проводилась в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Авторы признательны к.г.-м.н., доценту М.Г. Кржижановской за выполнение терморентгенографического эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokolov B.Yu. Effect of Low-symmetry mechanical stresses on the magnetic properties of iron borate // Technical Physics. 2006. 51(5). P. 589–594.
2. Buchel'nikov V.D., Dan'shin N.K., Dolgushin D.M., Izotov A.I., Shavrov V.G., Tsybaly L.T., Takagi T. Specific features of magnetoacoustic waves in  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  // Physics of the Solid State. 2005. 47(10). P. 1886–1891.
3. Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V., Celse J.P., Ruffer R., McCammon C., Dubrovinsky L. The  $^{57}\text{Fe}$  synchrotron mossbauer source at the ESRF // J. Synchrotron Radiation. 2012. 19. P. 559–569.
4. Jianliya Tian, Baofeng Wang, Fei Zhao, Xiao Ma, Yong Liu, Hua Kun Liu, Zhenguo Huang. Highly active  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  as an anode material for sodium-ion batteries // Chemical Communications. 2017. 53. P. 4698–4701.
5. Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K., Mogilenec Yu., Milyukova E., Maksimova E., Nauhatsky I., Drovoskov A., Kreines N., Kliava J. Iron borate films: Synthesis and characterization // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2016. 417(1). P. 338–343.

6. *Shouli Li, Liqiang Xu, Yanjun Zhai, Hongxiao Yu.* Co-pyrolysis synthesis of  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  nanorods as high performance anodes for lithium-ion batteries // RSC Advances. 2014. 4. P. 8245–8249.
7. *Ram S., Kumari K., Kotnala R.K.* Synthesis of norbergite  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  of single crystallites from a borate Glass // Transactions of the Indian Ceramic Society. 2010. 69(3). P. 165–170.
8. *Diehl R.* Crystal structure refinement of ferric borate,  $\text{FeBO}_3$  // Solid State Communications. 1975. 17. P. 743–745.
9. *White J.G., Miller A., Nielsen R.E.*  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , a borate isostructural with the mineral norbergite // Acta Crystallographica. 1965. 19(1). P. 1060–1061.
10. *Biryukov Ya.P., Bubnova R.S., Filatov S.K., Goncharov A.G.* Synthesis and thermal behavior of  $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$  oxoborate // Glass Physics and Chemistry. 2016. 42(2). P. 202–206.
11. *Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K., Volkov S.N.* RietveldToTensor: program for processing powder X-Ray diffraction data under variable conditions // Glass Physics and Chemistry. 2018. 44(1). P. 33–40.
12. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Applied Crystallography. 2011. 44. P. 1272–1276.
13. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* Self-assembly and high anisotropy thermal expansion of compounds consisting of  $\text{TO}_3$  triangular radicals // Structural Chemistry. 2016. 27(6). P. 1647–1662.