

АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ОКСОБОРАТА ВАРВИКИТА

© 2023 г. Я. П. Бирюков¹, *, Р. С. Бубнова¹, С. К. Филатов²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, 199034 Россия²Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, 199034 Россия
*e-mail: y.p.biryukov@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

В настоящей работе оксоборат переходных металлов варвикит ($\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}$) $\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ впервые исследован методом порошковой терморентгенографии в интервале температур от 93 до 513 К. Выявлен резко анизотропный характер термического расширения. Приводится структурная трактовка механизма расширения как с позиций вклада катионных, так и оксоцентрированных полиэдров.

Ключевые слова: оксоборат, варвикит, фазовые переходы, кристаллическая структура, термическое расширение, терморентгенография

DOI: 10.31857/S0132665123600231, **EDN:** OMVJEZ

ВВЕДЕНИЕ

Варвикит – природный оксоборат с идеализированной формулой $M^{2+}M^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (M^{2+} – Fe, Mg, M^{3+} – Fe, Ti, Cr, Al), на основе которого получено большое количество синтетических аналогов разного состава, обладающих важными функциональными свойствами, главным образом магнитными и ферроэлектрическими [1–3]. Известно, что синтетический железосодержащий варвикит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$, или Fe_2BO_4 , обладает двумя полиморфными модификациями: низкотемпературной со структурой “искаженного” варвикита (#88453-ICSD, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 3.1688(1)$, $b = 9.3835(3)$, $c = 9.2503(3)$ Å, $\beta = 90.220(1)^\circ$, $V = 275.05$ Å³, $Z = 4$) и высокотемпературной со структурой варвикита (#88454-ICSD, ромбическая сингония, пр. гр. $R\bar{m}cm$, $a = 3.1779(1)$, $b = 9.3945(1)$, $c = 9.2495(1)$ Å, $V = 276.14$ Å³, $Z = 4$) [4]. В работе [5] методом терморентгенографии была экспериментально установлена температура структурного фазового перехода (327–347 К) для синтетического бората $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$. Этот переход определялся по изменению угла моноклинности β , значения которого с температурой изменялись от 90.2° (моноклинная модификация) до 90° (ромбическая модификация). Однако, моноклинная модификация на настоящий момент неизвестна для природных варвикитов. В работе [5] мессбауэровские эксперименты $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ были выполнены до температур 650 К, где было выявлено, что при температурах ниже 155 К борат упорядочен ферромагнитно, при этом атомы Fe^{2+} и Fe^{3+} заселяют две соответствующие неэквивалентные позиции $M2$ и $M1$ в соотношении 1 : 1. Природный варвикит встречается в различных типах месторождений, одним из наиболее известных в России является Титовское борное месторождение (хр. Тас-Хаяхта, Полярная

Якутия), богатое на проявление боратов с высоким содержанием железа, таких как вонсенит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, людвигит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, халсит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и, собственно, варвикит, идеализированная формула которого была рассчитана по данным химического анализа как $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ [6]. Кристаллическая структура варвикита сложена изолированными треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, ионы M^{2+} и M^{3+} , находящиеся в соответствующих двух неэквивалентных позициях $\text{M}2$ и $\text{M}1$, координированы шестью атомами кислорода. Эти октаэдры слагают разнонаправленные ленты, лежащие в плоскости bc . В структуре варвикита были также выделены оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$ [7].

Ранее нашей группой широким комплексом методов были исследованы другие бораты переходных металлов, преимущественно железосодержащие. Так, в синтетических боратах — тригональном FeBO_3 и ромбическом Fe_3BO_6 [8–10] — на основании данных взаимодополняющих методов терморентгенографии и термомессбауэровской спектроскопии были установлены температуры обратимых магнитных фазовых переходов типа “антиферромагнетик $\leftrightarrow$ парамагнетик”, которые проявляются как изломы, или особые точки на температурных зависимостях параметров ячейки. Их учет приводит к обнаружению скачкообразного изменения коэффициентов термического расширения, что согласуется с термодинамикой фазовых переходов второго рода о скачкообразном изменении производных второго порядка [11]. Были исследованы природные ромбические вонсенит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Al}_2)(\text{BO}_3)\text{O}_2$ [12, 13] и азопроит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})(\text{BO}_3)\text{O}_2$ [14], а также моноклинный халсит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Al})(\text{BO}_3)\text{O}_2$ [12, 13]. По данным магнитометрии и термомессбауэровской спектроскопии было установлено, что эти оксобораты демонстрируют очень сложное магнитное поведение с температурой — выявлены каскады магнитных переходов, определены их критические температуры. По данным терморентгенографии, эти магнитные переходы сопровождаются аномалиями в зависимостях параметров элементарной ячейки и скачкообразным изменением коэффициентов термического расширения оксоборатов вблизи критических температур. До температур 120 К вонсенит и халсит демонстрируют отрицательное и близкое к нулевому линейное и объемное термическое расширение, что позволило впервые рассмотреть эти структурные типы как перспективные для создания на их основе магнитострикционных материалов для приложений спинтроники и MRAM-памяти для суперкомпьютеров. В данном контексте исследование оксобората варвикита $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ является логическим продолжением предшествующих работ.

В настоящей работе варвикит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (Титовское месторождение, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия, Россия) впервые был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции в широком интервале температур ($93 \leq T \leq 513$ К) с целью обнаружения и описания фазовых переходов, установления их температурных границ, расчета коэффициентов термического расширения и структурной трактовки расширения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал. Для исследований использовался природный образец варвикита состава $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (Титовское месторождение, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия, Россия). Поликристаллические образцы оксобората использовались для экспериментов по порошковой рентгенографии при комнатной, низких и высоких температурах.

Методы исследования. Фазовый состав определялся с привлечением метода рентгенофазового анализа (РФА). Порошковые дифракционные данные получали с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II (геометрия “на отражение”) с излучением

CoK_α ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) со следующими параметрами: диапазон углов 2θ варьировался от 5° до 85° , шаг был равен 0.02° , скорость 2 град/мин . Проба для эксперимента готовилась с использованием гексановой суспензии. Фазовый состав определялся в интегрированном программном комплексе PDXL с использованием международной базы порошковых рентгенодифракционных данных ICDD (PDF-2 2016).

Терморентгенографический эксперимент выполнялся на дифрактометре Rigaku Ultima IV с термоприставкой R-300 (геометрия “на отражение”) с излучением CoK_α со следующими параметрами: диапазоны температур от 93 до 513 К, шаг по температуре — от 5 до 20 К, углы 2θ — от 5° до 90° , низкотемпературные эксперименты проводились в атмосфере низкого вакуума и охлаждения азотом.

Обработка данных терморентгенографии методом Ритвельда, аппроксимация температурных зависимостей параметров элементарной ячейки, расчет и визуализация главных значений тензора термического расширения выполнялись в программном комплексе RietToTensor [15].

Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (РФА). По результатам рентгенофазового анализа образец содержал фазу ромбического варвикита (#88454-ICSD) и примесную фазу гематита Fe_2O_3 (# 23813-ICSD), оцененную методом Ритвельда как примерно 10 вес. %. Более гомогенную пробу отобрать не представлялось возможным вследствие того, что варвикит образует тонкие удлиненные призматические кристаллы очень малых размеров, при этом встречается в сростании с гематитом, что затрудняет разделение этих фаз друг от друга. Однако такое количество примеси допустимо для исследования термического поведения фазы варвикита.

Низко- и высокотемпературная терморентгенография (93–513 К). На рис. 1 представлены рентгенограммы, собранные в температурном диапазоне от 93 до 513 К. Как видно, с ростом температуры каких-либо изменений на дифракционных картинах не наблюдается, как и не наблюдается роста пиков каких-либо новых фаз, т.е. соединение не претерпевает фазовые переходы 1 рода во всем диапазоне температур исследования.

Поскольку в литературе для синтетического варвикита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ описан структурный фазовый переход от моноклинной к ромбической модификации [5], то в настоящей работе проверялась эта гипотеза для природного варвикита: при уточнении экспериментальных данных методом Ритвельда были использованы обе структурные модели моноклинного и ромбического варвикита во всем диапазоне температур. Однако, в исследуемом природном варвиките при использовании моноклинной модели угол β , равный 90.2° , изменялся в интервале температур 93–513 К на 0.01° , и не стремился к 90° , что подтверждается в том числе и литературными данными о том, что данный фазовый переход не происходит в природном варвиките $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$, возможно, за счет наличия примесных катионов в его составе, главным образом магния. Так, при уточнении кристаллографических параметров использовалась модель ромбического варвикита (# 88454-ICSD).

На рис. 2 приведены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры (93–513 К), из которого видно, что с температурой параметры ячейки изменяются нелинейно.

Кроме того, вблизи температуры 170 К наблюдается слабый излом, или особые точки на параметрах и на объеме ячейки V (рис. 3).

Согласно литературным данным [5], в варвиките при температуре ниже 155 К наблюдается переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Опыт наших

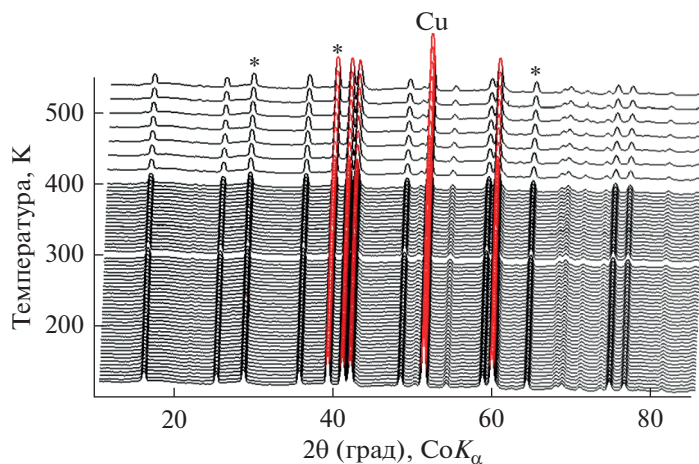


Рис. 1. Фрагмент 3D-изображения рентгенограмм варвикита (фаза гематита указана звездочками, пик материала медной подложки — Cu).

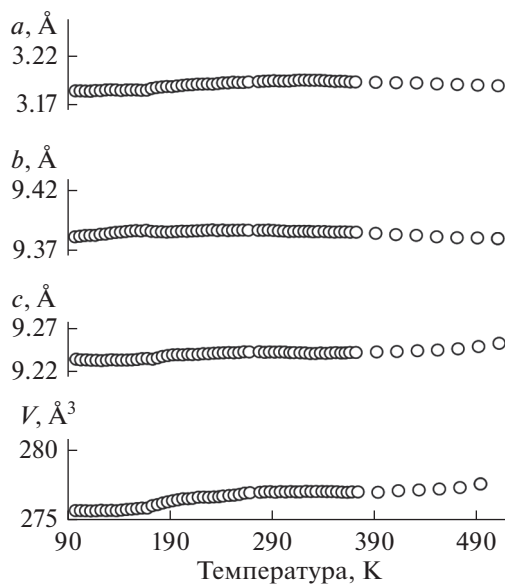


Рис. 2. Температурные зависимости параметров ромбической ячейки варвикита.

предшествующих работ по изучению магнитных переходов в боратах и оксидах как по данным прямых методов, так и по данным терморентгенографии [8–10, 12–14, 17] показывает, что такие фазовые переходы второго рода обнаруживаются как точки перегиба, или особые точки на температурных зависимостях параметров ячейки. Однако в случае с исследуемым варвикитом для аппроксимации параметров ячейки в двух интервалах данных только терморентгенографии недостаточно, поскольку необходимы измерения комплексом прямых методов, таких как мессбауэровская спектроскопия и магнитометрия в широком интервале температур, что планируется выполнить в будущем.

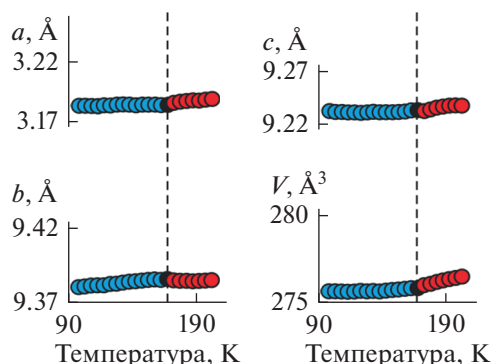


Рис. 3. Температурные зависимости параметров и объема ячейки варвикита в увеличенном масштабе.

Таким образом, температурные зависимости параметров и объема ячейки варвикита были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале 93–513 К. Уравнения аппроксимации приведены в табл. 1. Рассчитанные коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 2.

Термическое расширение. Доминирующую роль в анизотропии термического расширения в интервале температур от 93 до примерно 400 К играет вклад предпочтительной ориентировки борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]$ (рис. 4а) — в плоскости их нахождения bc , где находятся прочные связи В–О со средней длиной связи 1.39 Å, термическое расширение минимально ($\alpha_b = 4.4(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 3.6(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 93 К), а вдоль оси a , перпендикулярной плоскости нахождения треугольников — максимально ($\alpha_a = 22.3(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 93 К) (табл. 3), что соответствует основным принципам термосталлохимии боратов с треугольными радикалами [18]. Кроме того, выше 270 К начинает проявляться отрицательное линейное расширение вдоль направления b ($\alpha_b = -0.3(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 273 К).

С точки зрения вклада анионоцентрированных полиэдров, в структуре варвикита можно увидеть, что вдоль направления a также вытянуты изолированные друг от друга цепочки, сложенные связанными через общие ребра $M1-M1$ оксоцентрированными тетраэдрами $[\text{O}1M_4]$ (рис. 4б) со средней длиной связи $\langle \text{O}-M \rangle$ 2.03 Å. Присутствие этих оксоцентрированных полиэдров также позволяет описать механизм термического расширения — вдоль направления протяженности цепочек, соответствующего кристаллографической оси a , термическое расширение максимально.

Выше температур 400 К в термическом расширении начинает преобладать затухающий характер вдоль направлений a и b вплоть до отрицательного расширения как по этим направлениям ($\alpha_a = -1.1(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = -6.3(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 513 К), так и объемного ($\alpha_V = -3.1(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 513 К), что связано со сжатием структуры в

Таблица 1. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки варвикита (93–513 К)

Уравнение $l(t) = l_0 + l_1 t + l_2 t^2$			
$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å ³
$3.1736(1) + 0.0000901(7)t - 0.000000092(1)t^2$	$9.3774(1) + 0.0000650(6)t - 0.000000122(1)t^2$	$9.2292(2) + 0.0000321(2)t + 0.000000006(2)t^2$	$274.66(2) + 0.0107(1)t - 0.0000114(2)t^2$

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения варвикита при некоторых температурах

α (10^{-6} K^{-1})	Температура, К					
	93	173	273	373	473	513
$\alpha_a = \alpha_{11}$	22.3(2)	18.1(1)	12.2(5)	6.5(9)	0.7(2)	-1.1(1)
$\alpha_b = \alpha_{22}$	4.4(5)	2.3(3)	-0.3(2)	-2.9(3)	-5.5(5)	-6.3(6)
$\alpha_c = \alpha_{33}$	3.6(1)	3.7(8)	3.9(4)	4.1(7)	4.1(1)	4.2(1)
α_V	30.7(3)	24.1(2)	15.8(1)	7.5(2)	-0.7(3)	-3.1(3)

этих направлениях, что, в свою очередь, может быть обусловлено началом окисления ионов Fe^{2+} . В структуре варвикита эти ионы заселяют кристаллографическую позицию $M2$ со средней длиной связи $\langle M2-O \rangle = 2.12 \text{ \AA}$. Известно, что радиус железа $r_{\text{ion}}(\text{VI}\text{Fe}^{3+})$ меньше, чем $r_{\text{ion}}(\text{VI}\text{Fe}^{2+})$ [19], в связи с чем с ростом температуры длины связи в октаэдрах $[M^{2+}O_6]$ в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ будут сокращаться, что экспериментально подтверждалось нами на примере других оксоборатов железа смешанной степени окисления в работах [12, 13], где температуры окисления были определены прямым методом мессбаэуэровской спектроскопии как примерно 450–500 К. Принимая во внимание тот факт, что в ряде работ [12, 13, 18, 20] было экспериментально показано, что связи бор–кислород в широком интервале температур изменяются очень слабо, одним из способов реализации такого расширения может являться деформация структуры варвикита в результате окисления, поскольку данный процесс вовлекает в себя изменение геометрических параметров полиэдров, их искажение и изменение расположения в структуре. Все октаэдры $[MO_6]$ связаны с треугольниками $[BO_3]$ через общие вершины O2, O3 и O4, в результате чего уменьшение длин связей, особенно $M2^{2+}-O4$ в октаэдрах может приводить к изменению угла наклона треугольников, что,

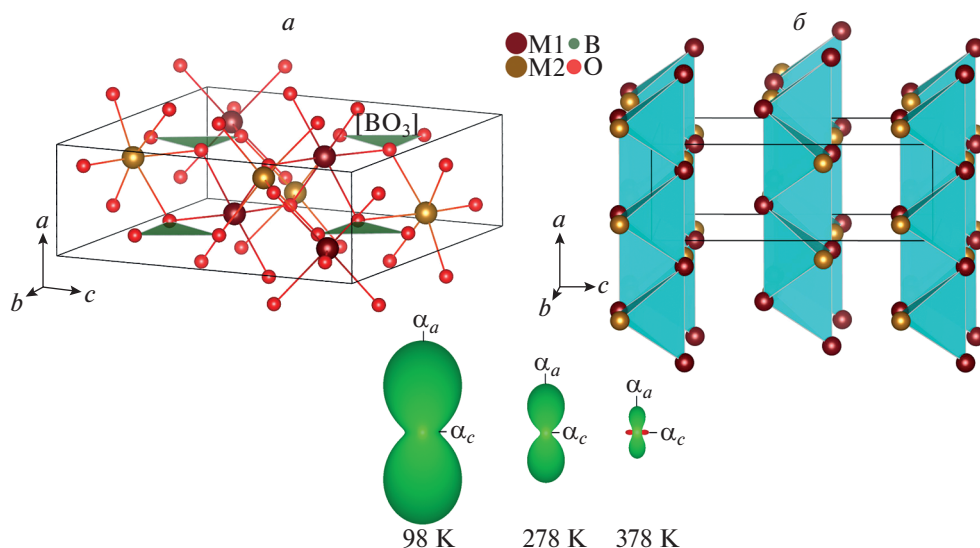


Рис. 4. Кристаллическая структура варвикита, представленная в катионных (а) и оксоцентрированных полиэдрах (б), в проекции на плоскость ac и фигуры коэффициентов термического расширения при некоторых температурах.

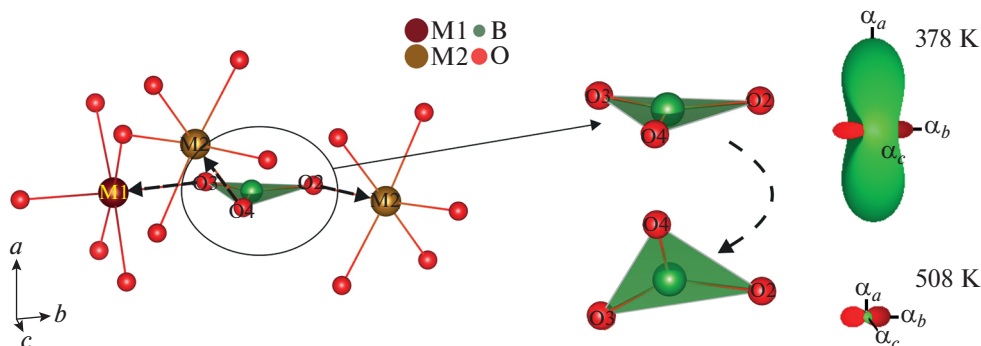


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры варвикита в проекции на плоскость ab и фигуры коэффициентов термического расширения.

в свою очередь, обуславливает изменение характера термического расширения — так, при 513 К наибольшее расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 4.2(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а наименьшее — в перпендикулярном ей направлении ab (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе природный оксоборат варвикит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ был исследован методом терморентгенографии в интервале температур 93–513 К. Во всем интервале температур исследования фазовые переходы первого рода не были обнаружены. Механизмы термического расширения были описаны с позиций вклада как катионных, так и оксоцентрированных полиэдров. Так, в интервале температур от 93 до примерно 400 К основной вклад в расширение вносит предпочтительная ориентировка борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]$. 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. Вблизи температуры магнитного фазового перехода, установленной по литературным данным ($\sim 155 \text{ K}$), на температурных зависимостях параметров и объема ячейки обнаружены точки излома, или особые точки. В будущем планируется исследовать варвикит методами мессбауэровской спектроскопии, магнитометрии и рентгеноструктурного анализа (все — в широком интервале температур) с целью проверки существования магнитного фазового перехода и установления его температуры, что впоследствии при аппроксимации параметров ячейки позволит установить, имеет ли место скачкообразное изменение коэффициентов линейного и объемного термического расширения. Учитывая обнаруженные в настоящей работе области с отрицательным (NTE) и близким к нулевому (LTE) термическим расширением (до окисления), можно предположить, что структурный тип ромбического варвикита может являться перспективным для создания магнотрикционных минералоподобных материалов на его основе для приложений спинтроники, элементов памяти для суперкомпьютеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским научным фондом (РНФ) (№ 22-77-00038). Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balaev A.D., Bayukov O.A., Vasil'ev A.D., Velikanov D.A., Ivanova N.B., Kazak N.V., Ovchinnikov S.G., Abd-Elmeguid M., Rudenko V.V. Magnetic and electrical properties of $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{BO}_4$ warwickite // J. of Experimental and Theoretical Physics. 2003. V. 97. P. 989–995.
2. Platonov M.S., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., Bezmaternykh L.N., Moshkina E.M., Trigub A.L., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Solovyov L.A., Velikanov D.A., Ovchinnikov S.G. Effect of Fe-substitution on the structure and magnetism of single crystals $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ // Journal of Crystal Growth. 2017. V. 475. P. 239–246.
3. Kazak N.V., Belskaya N.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Vasiliev A.D., Sofronova S.N., Eremina R.M., Eremin E.V., Muftakhutdinov A.R., Cherosov M.A., Ovchinnikov S.G. Antiferromagnetism of the cation-ordered warwickite system $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{BO}_4$ ($x = 0.5, 0.6$ and 0.7) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. V. 507. P. 166820.
4. Atfield J. Paul, Clarke John F., Perkins David A. Magnetic and crystal structures of iron borates // Physica B: Condensed Matter. 1992. V. 180–181. № 2. P. 581–584.
5. Shimomura S., Nakamura S., Ikeda N., Kaneko E., Kato K., Kohn K. Structural properties of a mixed valence compound Fe_2BO_4 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. V. 310. № 2. P. 793–795.
6. Руднев В.В. Моноклинные железо-магниевые оксибораты гулсовой изоморфной серии // ЗВМО. 1996. № 1. С. 89–109.
7. Кривовичев С.В., Филатов С.К., Семенова Т.Ф. Типы катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OM}_4]$ в кристаллических структурах неорганических соединений // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 2. С. 155–174.
8. Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Гончаров А.Г. Синтез и термическое поведение оксобората $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 284–290.
9. Бирюков Я.П., Филатов С.К., Вагизов Ф.Г., Зинатуллин А.Л., Бубнова Р.С. Термическое расширение антиферромагнетиков FeBO_3 и Fe_3BO_6 вблизи температуры Нееля // Журн. структурной химии. 2018. Т. 59. С. 2041–2048.
10. Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Дмитриева Н.В., Филатов С.К. Термическое поведение антиферромагнетиков FeBO_3 и Fe_3BO_6 при отрицательных температурах // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. С. 184–188.
11. Ehrenfest P. Phasenumwandlungen im weblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales // Proceedings Royal Acad. Amsterdam. 1933. V. 36. P. 153–157.
12. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Shablinskii A.P., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing $[\text{OM}_4]^{n+}$ and $[\text{OM}_5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis // Acta Cryst. B. 2020. B76. № 4. P. 543–553.
13. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontseva M.S., Pekov I.V. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Cryst. B. 2021. B77. P. 1021–1034.
14. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Cherosov M.A., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study of oxoborate azoproite $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})\text{O}_2(\text{BO}_3)$: an in situ temperature-dependent investigation ($5 \leq T \leq 1650$ K) // Acta Cryst. B. 2022. B78. P. 809–816.
15. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. P. 33–40.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
17. Chezina N., Korolev D., Bubnova R., Biryukov Y., Glumov O., Semenov V. Electronic structure of diluted $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions // J. of Solid State Chemistry. 2019. V. 274. P. 259–264.
18. Bubnova R.S., Filatov S.K. High-Temperature borate crystal chemistry // Zeitschrift Fur Krist. 2013. V. 228. P. 395–428.
19. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.
20. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates – crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations // Crystals. 2017. V. 7. P. 1–32.