

Структурное разнообразие и фазовые переходы в боратах со смешанной валентностью $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($0.0 < x \leq 0.4$)¹⁾

Н. А. Бельская^{†*2)}, Н. В. Казак*, А. Д. Васильев*, Е. В. Еремин*, Е. М. Мошкина*, Д. А. Великанов*,
Л. Н. Безматерных*, С. Ю. Гаврилкин[×], С. Г. Овчиников*

[†] Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

* Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

[×] Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 августа 2024 г.

После переработки 3 сентября 2024 г.

Принята к публикации 4 сентября 2024 г.

Моно- и поликристаллические образцы оксидоборатов $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4$) получены впервые методами спонтанной кристаллизации из раствора–расплава и твердофазной реакцией. Исследования рентгеновской дифракции показали, что с ростом концентрации марганца соединения кристаллизуются в ряду людвигит (пр.гр. *Pbam*) – халсит (пр.гр. *P2/m*) – ортопинакиолит (пр.гр. *Pbam*) и относятся к семейству боратов “обойного типа 3 Å”. Общей особенностью материалов является наличие октаэдрических комплексов (стенок), построенных из четных кристаллографических позиций, заполненных ионами марганца со смешанной валентностью. Исследования статической намагниченности и теплоемкости соединений состава $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4$), выполненные впервые, показали, что при охлаждении возникают магнитные переходы, связанные с упорядочением нескольких магнитных подсистем.

DOI: 10.31857/S0370274X24100089, EDN: GUAOEQ

Введение. Явление зарядового упорядочения является одним из наиболее интригующих в физике конденсированного состояния, затрагивающее основные подсистемы вещества: структурную, электронную, орбитальную и магнитную [1–3]. Начиная с открытия фазового перехода в магнетите (Fe_3O_4) [4], зарядовое упорядочение является объектом интенсивных исследований в оксидных (манганиты [5], ванадаты [6] и т.д.), а с недавнего времени и в боратных соединениях.

Людвигит железа Fe_3BO_5 при охлаждении испытывает каскад фазовых переходов, первый из которых ($T_{\text{st}} = 283\text{ K}$) связан с упорядочением зарядовой подсистемы и сопровождается структурным переходом и аномалиями электросопротивления. Далее происходит последовательное и независимое упорядочение двух магнитных подсистем ($T_N = 110$ и 70 K), построенных на неэквивалентных кристаллографических позициях. В результате возникает неколлинеарное ортогональное упорядочение спинов. Рентгеновскими, синхротронными, спектроскопическими и нейтронными методами экспери-

ментально установлено, что эффекты зарядового и структурного упорядочения затрагивают только четные позиции M2 и M4. В триаде M4–M2–M4 [7] имеется один экстра-электрон, который может быть “локализован” на узле M2, создавая связанные зарядовые состояния $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$ или быть “распределен” между тремя узлами ($\text{Fe}^{2.67+}\text{--Fe}^{2.67+}\text{--Fe}^{2.67+}$) (тример) или между двумя узлами ($\text{Fe}^{2.5+}\text{--Fe}^{2.5+}\text{--Fe}^{3+}$) (димер). Зарядовое упорядочение в Fe_3BO_5 происходит по типу димеризации спиновой лестницы M4–M2–M4, при котором ион Fe2 смещается в направлении иона Fe4 в триаде, создавая димеры, распространяющиеся вдоль короткого кристаллографического направления. Электронный переход сопровождается изоструктурным переходом *Pbam*(55) $\rightarrow$ *Pbam*(62) с удвоением параметра *c*. Низкотемпературные исследования показали, что полного порядка заряда не возникает вплоть до 2 K [1, 7–10].

Подобное поведение зарядовой и связанной с ней фононной подсистем можно ожидать и в других изоструктурных соединениях при замене иона железа ионами кобальта, марганца или ванадия, проявляющими гетеровалентность. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск людвигитов со смешанной валентностью и исследование в них возмож-

¹⁾ См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾ e-mail: nbelsk@mail.ioffe.ru

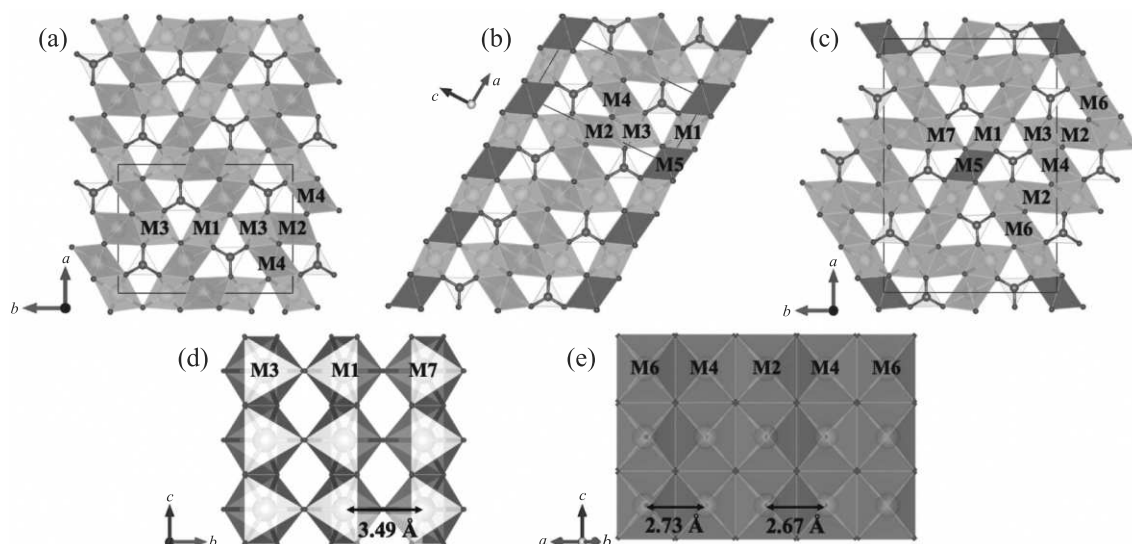


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллические структуры: (a) – Mg_2MnBO_5 со структурой людвигита; (b) – $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ со структурой халсита; (c) – $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ со структурой ортопинакиолита. Октаэдрические комплексы, в которых ионы разделены наибольшим (d) и наименьшим (e) межионным расстоянием на примере ортопинакиолита. Октаэдрические позиции M5, занятые преимущественно ионами Mn^{3+} , обозначены синим цветом.

ных электронных/структурных переходов. В литературе имеется одна работа, в которой упоминается исследование кристаллической структуры марганцевого людвигита Mn_3BO_5 [11]. Наши прямые попытки синтезировать Mn_3BO_5 методом спонтанной кристаллизации или твердофазным методом пока оказались безуспешными. Поэтому людвигит Mg_2MnBO_5 был выбран в качестве исходного материала с последующим замещением части ионов магния на марганец. Это позволило получить полиморфные фазы людвигита и пронаблюдать появление смешанно-валентных состояний ионов марганца, а также впервые исследовать эволюцию магнитных свойств в полученных соединениях.

Синтез образцов и экспериментальные методики. Монокристаллы оксидоборатов $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($x = 0.2$ и 0.4) были выращены впервые раствор-расплавным методом, подробно описанном в разделе S1 дополнительных материалов.

Для синтеза Mg_2MnBO_5 был применен метод твердофазной реакции (раздел S2).

В разделе S3 дополнительных материалов приведено описание экспериментальных методик.

Результаты и обсуждение. Рассеяние рентгеновского излучения монокристаллом $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ ($x = 0.2$) показало, что это соединение изоструктурно минералу халсит и кристаллизуется в моноклинной симметрии ($P2/m(10)$) с параметрами эле-

ментарной ячейки (ПЭЯ) $a = 5.3266(4) \text{ \AA}$, $b = 3.0180(2) \text{ \AA}$, $c \sim 10.8743(7) \text{ \AA}$, $\beta = 95.274(2)^\circ$, $V = 174.1(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$ (табл. S2).

Кристаллы состава $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ ($x = 0.4$) изоструктурны минералу ортопинакиолит, обладают ромбической симметрией ($Pbam(55)$) с ПЭЯ $a = 18.3332(14) \text{ \AA}$, $b = 12.5173(10) \text{ \AA}$, $c = 3.0385(2) \text{ \AA}$, $V = 697.28(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (табл. S2).

Изменение симметрии в полной мере отразилось на морфологии кристаллов (рис. S2). Кристаллы с более низкой симметрией имели пластинчатую морфологию, близкую к родительской кристаллической фазе пинакиолита [12] (рис. S2a). В свою очередь, габитус кристаллов со структурой ортопинакиолита представлял собой удлинённые призмы в форме игл (рис. S2b). Кристаллы людвигитов, обладающие такой же пространственной группой симметрии, также характеризуются ярко выраженной анизотропией формы и похожи на иглы [13, 14].

Исследование порошкообразных образцов Mg_2MnBO_5 показало, что материал кристаллизуется в ромбической симметрии, пространственная группа $Pbam(55)$, и изоструктурен минералу людвигит ($R_w = 2.13\%$, $S = 1.7025$). ПЭЯ $a = 9.1944(6) \text{ \AA}$, $b = 12.4751(7) \text{ \AA}$, $c = 2.99885(17) \text{ \AA}$, $V = 343.97(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, близки к полученным ранее в работе [15].

Общими кристаллографическими особенностями полученных материалов являются катионы (Me) внутри кислородных октаэдров – MeO_6 и атомы бора в планарном окружении кислорода – тре-

Таблица 1. Факторы заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций в $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{VO}_5$ ($x = 0$ [15], 0.2 и 0.4). Нумерация атомов присвоена на основе структуры людвигита для унификации представлений кристаллических структур

Mg_2MnVO_5 [15]			$\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$			$\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$		
Позиции	Кристаллические позиции Вайкоффа	Коэффициент заселенностей	Позиции	Кристаллические позиции Вайкоффа	Коэффициент заселенностей	Позиции	Кристаллические позиции Вайкоффа	Коэффициент заселенностей
M1	2b	$0.86\text{Mg} + 0.14\text{Mn}$	M1	2e	$0.71\text{Mg} + 0.29\text{Mn}$	M1	4g	$0.63\text{Mg} + 0.37\text{Mn}$
M2	2c	$0.65\text{Mg} + 0.35\text{Mn}$	M2	2m	$0.6\text{Mg} + 0.4\text{Mn}$	M2	4h	$0.34\text{Mg} + 0.66\text{Mn}$
M3	4h	$0.9\text{Mg} + 0.1\text{Mn}$	M3	2n	$0.8\text{Mg} + 0.2\text{Mn}$	M3	4g	$0.7\text{Mg} + 0.3\text{Mn}$
M4	4g	$0.27\text{Mg} + 0.73\text{Mn}$	M4	2m	$0.58\text{Mg} + 0.42\text{Mn}$	M4	2d	$0.92\text{Mg} + 0.08\text{Mn}$
			M5	1a	$0.09\text{Mg} + 0.91\text{Mn}$	M5	2b	Mn
						M6	4h	$0.31\text{Mg} + 0.69\text{Mn}$
						M7	4g	$0.79\text{Mg} + 0.21\text{Mn}$

угольные $(\text{VO}_3)^{3-}$ -группы. Кислородные октаэдры, объединяясь через общие ребра, образуют стенки различной формы. Соединяясь вершинными атомами кислорода и посредством VO_3 -групп, стенки формируют сложные каркасы кристаллических структур, как показано на рис. 1a–с. Среди ПЭЯ выделяется параметр $\sim 3 \text{ \AA}$, на основании чего, исследуемые соединения можно отнести к семейству боратов “обойного типа $3 \text{ \AA}$ ” (“wall-paper type”), в которых основные структурные мотивы, распространяются вдоль короткого кристаллографического направления (рис. 1d и e). Катионы занимают несколько неэквивалентных кристаллографических позиций (табл. 1). Часть позиций заняты смесью ионов магния и марганца. Упорядоченное распределение катионов вызывает увеличение числа неэквивалентных позиций и, соответственно, кратное увеличение параметров решетки. Эффект структурного упорядочения наблюдается на примере ортопинакиолита, который, обладая одной той же группой симметрии, что и людвигит (*Pbam*(55)), имеет семь неэквивалентных позиций вместо четырех.

Чтобы унифицировать описание сложных кристаллических структур полученного ряда соединений, можно выделить основные структурные элементы и общие структурные комплексы. Во всех исследуемых структурах имеются нечетные катионные позиции (M1, M3, M5, M7), занятые преимущественно ионами одного сорта (табл. 1). Концентрация ионов Mg^{2+} в позициях M1, M3 и M7 достигает 90, 80, 70 % для $x = 0.0, 0.2$ и 0.4 соответственно. Соединяясь через вершинный атом кислорода с углом связи $\text{Me}-\text{O}-\text{Me} \approx 120^\circ$, октаэдры M1O_6 , M3O_6 и M7O_6 формируют триады M3–M1–M3 (людвигит, халсит) и M7–M1–M3 (ортопинакиолит) с наибольшим межкатионным расстоянием (табл. 2 и рис. 1d). Позиция M5 занята исключительно ионами Mn^{3+} (табл. S3) [16]. Таким

образом, металлические ионы в нечетных позициях формируют катионно-упорядоченный комплекс.

Напротив, четные металлические позиции (M2, M4, M6) характеризуются высокой степенью катионного беспорядка и заняты смесью ионов магния и марганца. Ряды из N октаэдров, где $N = 3, 5, 7, \dots, \infty$, соединенных общим ребром, объединяются в стенки. В людвигите Mg_2MnVO_5 стенка состоит из триад M4–M2–M4 ($N = 3$), в халсите – это пентада M6–M2–M4–M2–M6 ($N = 5$). В такеучиите $\text{Mg}_{1.71}\text{Mn}_{1.29}\text{VO}_5$ [17] данный структурный комплекс представлен стенкой из семи октаэдров ($N = 7$) и формирует гептаду (M8–M6–M4–M2–M4–M6–M8) и, наконец, в халсите последовательно соединенные октаэдры из позиций M2 и M4 формируют бесконечную стенку ($N = \infty$). Внутри стенки катионы разделены наименьшими межкатионными расстояниями (табл. 2).

Согласно расчетам, валентное состояние ионов марганца в четных кристаллографических позициях нецелочисленное (дробное) (табл. S3) [16]. Концентрация таких состояний прогрессивно растет с ростом содержания марганца (верхняя вставка к рис. S3). Опираясь на результаты анализа, можно ожидать появления смешанно-валентных состояний в людвигите Mn_3VO_5 при условии полного замещения ионов Mg^{2+} ионами Mn^{2+} .

В варвиките Mn_2VO_4 зарядовое упорядочение происходит по орбитальному механизму и связано с пиннингом электронной подсистемы на кристаллической решетке [18–20]. Поскольку Mn^{3+} является янтеллеровским ионом, вырождение e_g -орбиталей снижается, вызывая искажение координационного октаэдра Mn^{3+}O_6 на узле M1. Полагается, что удлинение связи M1–O напрямую связано с d_{z^2} орбиталью, ориентированной вдоль нее. Минимизация энергии деформации вызывает орбитальное упорядочение путем выстраивания длинных осей октаэда

Таблица 2. Межионные расстояния в катионно-упорядоченных (нечетные позиции) и неупорядоченных (четные позиции) структурных комплексах в $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($x = 0$ [15], 0.2 и 0.4)

Соединение	В нечетных позициях		В четных позициях
	$d_{M3-M1-M3}, \text{\AA}$	$d_{M5-M1-M5}, \text{\AA}$	$d_{(M6-)M4-M2-M4(-M6)}, \text{\AA}$
Mg_2MnBO_5	3.4993(14) $N = 3$ (триада)		2.7863(11)–2.7863(11) $N = 3$ (триада)
$\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$	3.4810(12) $N = 3$ (триада)	3.0611(2)	2.655(45)–2.675(45) $N = \infty$ (бесконечная стенка)
$\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$	3.4952(22) $N = 3$ (триада)	3.0811(13)	2.7321(32)–2.66664(30) $N = 5$ (пентада)

ров M1O_6 в двойные цепочки, и сопровождая зарядовое упорядочение. Такое упорядочение деформаций вызывает понижение симметрии до моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$ (14)). Двойные цепочки формируют периодическое пространственное распределение заряда, что отвечает минимуму потенциальной энергии системы, связанной с электрон-фононным и электрон-электронным взаимодействиями. Поскольку перекрытие с p -орбиталями кислорода гораздо больше в случае d_{z^2} -орбиталей, чем t_{2g} -орбиталей, такое упорядочение заряда сохраняется при температурах намного выше упорядочения магнитных моментов ($T_N = 26$ K) и наблюдается вплоть до 1000 K [18]. В t_{2g} -системах, прототипом которых являются людовигит Fe_3VO_5 и варвикит Fe_2VO_4 , янтеллеровское расщепление и расщепление кристаллического поля слабее и установление магнитного и зарядового порядков возникают при температурах одного порядка величины: $T_N = 110$ K, $T_{\text{CO}} = 283$ K в людовигите и 150 и 340 K в варвиките [1, 8–10, 21–23]. Орбитальное упорядочение является не только источником зарядового упорядочения в Mn_2VO_4 , но и катионного упорядочения в замещенном MgMnBO_4 и, как следствие, дальнего магнитного порядка в последнем [24].

Катионно-упорядоченная позиция М5, вероятно, является следствием упорядочения локальных октаэдрических деформаций, вызванных присутствием янтеллеровского иона Mn^{3+} . Заполнение других неэквивалентных позиций данными ионами приводит к изменению локальной симметрии координационных октаэдров. Чем выше концентрация таких ионов на узле, тем больше октаэдрические искажения. Экспериментально это проявляется в значительном аксиальном удлинении октаэдра Mn^{3+}O_6 , увеличении среднего межионного расстояния $\langle \text{Mn}^{3+}\text{--O} \rangle$ и коррелирует с отрицательной величиной главной компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) V_{zz} [18] (табл. 3, рис. S3). Позиция М5 в хал-

сите и ортопинакиолите является аналогом позиций М1 в варвикитах Mn_2VO_4 [18] и MgMnBO_4 [24]. По аналогии с Mn_2VO_4 , можно ожидать, что в исследуемых материалах зарядовое упорядочение сохранится при температурах выше комнатной. Кислородные октаэдры M1O_6 , M3O_6 и M7O_6 , преимущественно занятые ионами Mg, аксиально сжаты и показывают наибольшую регулярность (положительная величина V_{zz}) (табл. 3).

Кристаллическая структура Mg_2MnBO_5 была решена ранее [15], но его магнитные свойства до сих пор изучены не были. На рисунке 2 показаны тем-

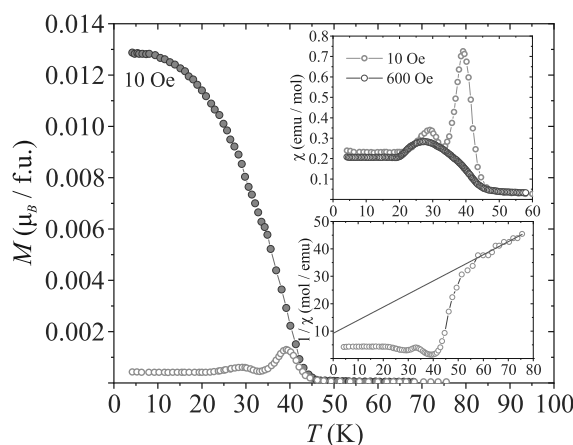


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности поликристалла Mg_2MnBO_5 в поле $H = 10$ Э. Заполненные и пустые символы обозначают режимы измерения при охлаждении в поле (FC) и без него (ZFC). Верхняя вставка: зависимости магнитной восприимчивости от температуры, измеренные в полях 10 и 600 Э. Нижняя вставка: обратная магнитная восприимчивость как функция температуры, прямая линия – аппроксимация законом Кюри–Вейсса

пературные зависимости намагниченности поликристаллического образца Mg_2MnBO_5 , измеренные в поле 10 и 600 Э. Ниже 45 K наблюдается резкий рост

Таблица 3. Главная компонента тензора ГЭП ($e/\text{\AA}^3$) в кристаллах $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($x = 0$ [15], 0.2 и 0.4) со структурами людвигит, халсит, ортопинакиолит соответственно и $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_4$ ($x = 0.0$ [24], 1.0) со структурой варвикит. Положительный и отрицательный знаки означают аксиальное сжатие и растяжение координационного октаэдра соответственно. Звездочкой (*) помечены значения для кристаллографических позиций, которые заняты ионами Mn^{3+}

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Mg_2MnBO_5 [15]	0.0146	-0.1318	0.1642	-0.2205*			
$\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$	0.0719	0.2041	0.0809	-0.1785	-0.221*		
$\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$	0.1085	0.1776	0.0818	-0.1307	-0.174*	-0.1814	0.1202
Mn_2BO_4 [18]	-0.42*	0.11					
MgMnBO_4 [24]	-0.47*	0.12					

магнитного момента и расхождение кривых намагничивания, измеренных при охлаждении в поле (FC) и без поля (ZFC). При уменьшении температуры FC намагниченность монотонно растет, ZFC намагниченность показывает два отчетливых максимума при $T_1 = 40$ и $T_2 = 29$ К в (верхняя вставка к рис. 2). Под действием внешнего магнитного поля 600 Э интенсивность низкотемпературного перехода резко возрастает, а сам переход слегка смещается в область малых температур ($T_2 = 27$ К для $H = 600$ Э), интенсивность перехода при T_1 меняется слабо и его положение не зависит от напряженности внешнего поля (вставка к рис. 2). Таким образом, магнитное поведение Mg_2MnBO_5 обнаруживает общие особенности с другими людвигитами [25, 26]. По аналогии с ними, переход при T_1 можно связать с установлением дальнего ферри- или антиферромагнитного порядка, тогда как аномалия при T_2 , предположительно, связана со спин-ориентационным переходом, в результате которого появляется слабый магнитный момент ($\sim 0.05 \mu_B/\text{ф.ед.}$ при $T = 4.2$ К в поле 600 Э). Обработка обратной магнитной восприимчивости при температурах $T > 60$ К законом Кюри–Вейсса $1/\chi = C/(T - \theta)$, где C – постоянная Кюри, θ – температура Кюри–Вейсса (нижняя вставка к рис. 2) дает параметры магнитной подсистемы, отраженные в табл. 4. Полученная величина магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 3.99 \mu_B/\text{ф.ед.}$ сильно занижена по сравнению с ожидаемой ($4.89 \mu_B/\text{ф.ед.}$), что может быть следствием недостаточно точной обработки данных ввиду ограничения температурного интервала измерений.

Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ для $x = 0.2$ и 0.4 показаны на рис. 3а и б, соответственно. Следует отметить, что в магнитном поле $H = 500$ Э сигнал от $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ слаб и сильно зашумлен. По этой причине измерения выполнены в поле 5 кЭ. Материал демонстрирует умеренную магнитную анизотропию. Вблизи $T_1 = 90$ К на кривой намагничивания перпендикулярно пластине ($H_{\perp}$),

наблюдается аномалия в виде слабоинтенсивного максимума. Если внешнее поле направлено параллельно плоскости пластинки ($H_{\parallel}$), намагниченность монотонно растет и при $T_2 = 30$ К становится больше таковой в перпендикулярном направлении. Это может быть признаком переориентации магнитной подсистемы, индуцированной как температурой, так и внешним полем. В широком интервале температур ($70 < T < 300$ К), обратная магнитная восприимчивость $1/\chi$ монокристалла $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ подчиняется закону Кюри–Вейсса (вставка к рис. 3а). Результаты подгонки приведены в табл. 4.

В отличие от халсита $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ ортопинакиолит $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ демонстрирует выраженную магнитную анизотропию, свойственную людвигитам [14]. При низких температурах магнитный момент вдоль оси иголки, которая совпадает с кристаллографическим направлением c ($H_{\parallel}$) на порядок величины меньше, чем в плоскости, перпендикулярной оси c ($H_{\perp}$) (рис. 3б). По мере уменьшения температуры соединение испытывает несколько магнитных переходов, связанных с трансформацией магнитной подсистемы. В поле $H = 500$ Э намагниченность показывает слабоинтенсивный максимум при $T_1 \sim 90$ К, за которым следует резкий рост магнитного момента вблизи $T_2 = 33$ К (вставки к рис. 3б). Ниже этой температуры происходит расхождение кривых FC и ZFC. Наконец, при температуре $T_3 = 7.5$ К обе кривые демонстрируют слабое изменение магнитного момента. С ростом напряженности магнитного поля интенсивность перехода при T_2 быстро возрастает и приводит к тому, что в поле $H = 5$ кЭ аномалия при T_1 становится неразличима на фоне растущего ферромагнитного вклада. В парамагнитной области анизотропия магнитной восприимчивости мала. В отличие от халсита, в ортопинакиолите корреляции ближнего порядка сохраняются вплоть до температур 200 К и проявляются в значительном отклонении обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ от закона Кюри–Вейсса. Обработка

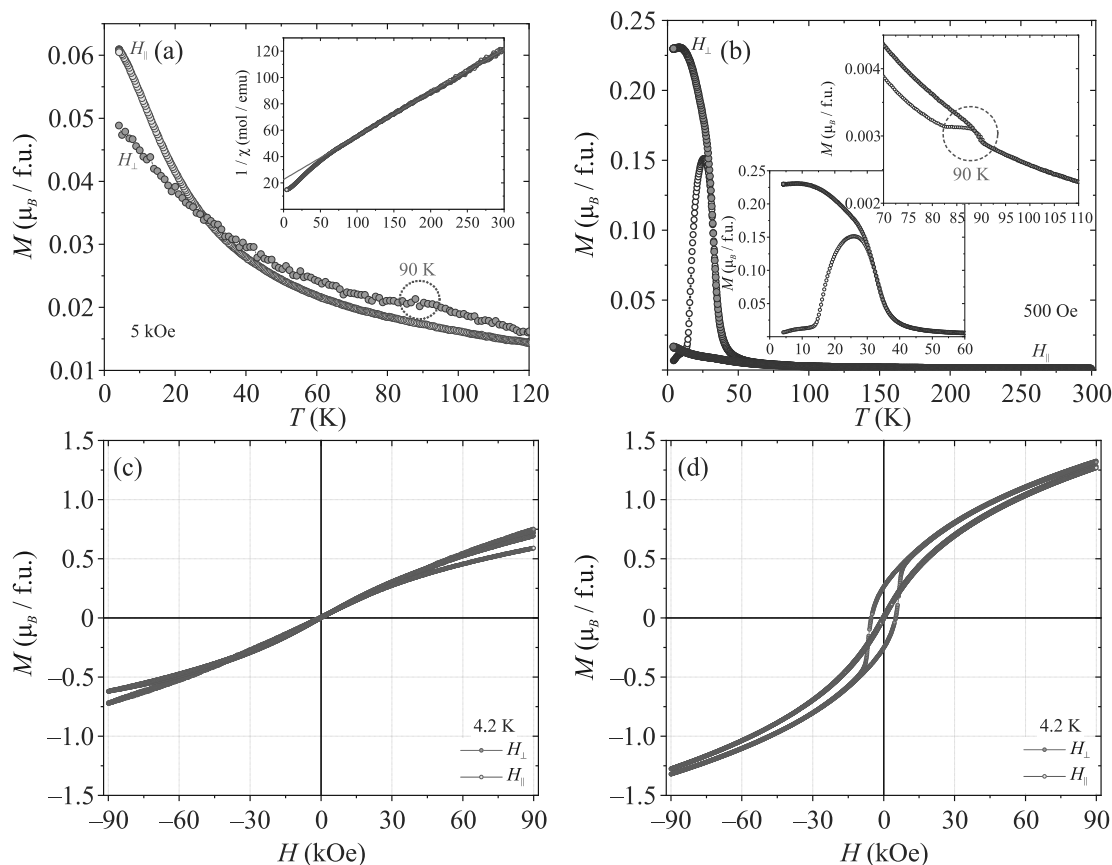


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ (a) и $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ (b) в полях $H = 5$ кЭ и 500 Э соответственно. $H_{\parallel}$ и $H_{\perp}$ соответствуют ориентации внешнего магнитного поля параллельно и перпендикулярно плоскости пластины или иголки соответственно. Заполненные и пустые символы обозначают режимы измерения FC и ZFC. Вставка слева: обратная магнитная восприимчивость $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$, прямая линия – аппроксимация законом Кюри–Вейсса. Вставки справа: области магнитных переходов в увеличенном масштабе. Изотермы намагниченности монокристаллов $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ (c) и $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ (d), измеренные при $T = 4.2$ К в поле, направленном параллельно и перпендикулярно плоскости пластины или иголки соответственно

Таблица 4. Параметры подгонки магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ и $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ для направлений внешнего поля параллельно и перпендикулярно плоскости пластины и иголки, соответственно. Экспериментальное и теоретическое значение эффективного магнитного момента обозначены как μ_{eff} и μ_{th} , соответственно. Для образца Mg_2MnBO_5 представлены данные усредненные по всем направлениям (поликристалл)

	θ , К		C, Гс · см ³ /моль		$\mu_{\text{eff}}^{\text{ex}}$, $\mu_B/\text{ф.ед.}$		$\mu_{\text{th}}^{\text{th}}$, $\mu_B/\text{ф.ед.}$
	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$	$H_{\parallel}$	$H_{\perp}$	
Mg_2MnBO_5		–19		1.99		3.99	4.89
$\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$	–68	–49	3.04	2.93	4.93	4.84	5.57
$\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$	–51	–53	3.82	3.81	5.53	5.52	6.16

высокотемпературной части магнитной восприимчивости ($200 < T < 300$ К) дает параметры магнитной подсистемы, приведенные в табл. 4.

Все изученные образцы демонстрируют отрицательную температуру θ , что указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Полагая, что ионы Mn^{2+} и Mn^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии, $S_{\text{Mn}^{2+}} = 5/2$, $S_{\text{Mn}^{3+}} = 2$,

и $g = 2$ (спиновый магнетизм) с ростом концентрации магнитных ионов ожидается увеличение эффективного момента, приходящегося на формульную единицу $\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}$ (табл. 4). Экспериментально полученные значения магнитных моментов слегка занижены по сравнению с ожидаемыми и, действительно, возрастают по мере замещения немагнитного Mg^{2+} магнитным Mn^{2+} .

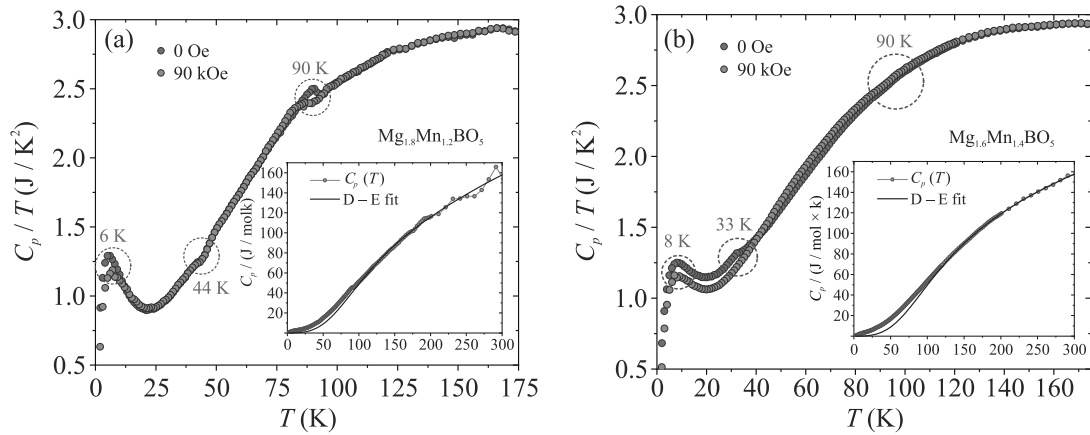


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость C_p/T от температуры для: (а) – $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$; (б) – $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$, полученные в нулевом магнитном поле и поле 90 кЭ. На вставках показана обработка экспериментальных данных по модели Дебая–Эйнштейна

На рисунке 3с и d приведены изотермы намагниченности монокристаллов $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($x = 0.2$ и 0.4) измеренные при температуре 4.2 К. Магнитные моменты в поле 90 кЭ далеки от насыщения и равны 0.7 ($x = 0.2$) и 1.3 ($x = 0.4$) $\mu_B/\text{ф.ед.}$, что значительно меньше ожидаемой величины момента насыщения $M_s^{\text{th}} = g(xS_{\text{Mn}^{2+}} + S_{\text{Mn}^{3+}}) = 5$ и 6 $\mu_B/\text{ф.ед.}$, для $x = 0.2$ и 0.4 соответственно. Циклы намагничивания монокристалла $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ представляют собой разомкнутые петли, что является признаком сильной зависимости от магнитной предыстории (рис. 3с). Магнитная кристаллографическая анизотропия мала. При намагничивании монокристалла $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ перпендикулярно c -оси, кривая $M(H)$ представляет петлю гистерезиса с величиной коэрцитивного поля $H_c = 5$ кЭ и остаточной намагниченностью 0.23 $\mu_B/\text{ф.ед.}$ (рис. 3d).

В $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($x = 0.2$ и 0.4) обнаруживается ряд аномалий на температурных зависимостях теплоемкости (рис. 4): вблизи $T_1 \approx 90$ К, $T_2 = 44$ и 33 К и при $T_3 = 6$ и 8 К для $x = 0.2$ и 0.4 соответственно. В халсите ($x = 0.2$) магнитный переход при T_1 обнаруживается в виде хорошо определенной аномалии λ -типа. В магнитном поле 90 кЭ интенсивность аномалии уменьшается, а сама аномалия смещается в область меньших температур. Заметный излом на кривой $C_p/T(T)$ вблизи T_2 для $x = 0.2$ указывает на возможный магнитный переход, который, тем не менее, явно не проявляется в магнитных измерениях вдоль и перпендикулярно пластине кристалла (рис. 3а). Подобная аномалия теплоемкости при $T_2 = 33$ К наблюдается для $x = 0.4$ и совпадает с началом магнитного перехода в направлении $H_{\perp}$ (рис. 3б). При T_3 в обоих кристаллах имеет место

куполообразная аномалия теплоемкости, интенсивность которой зависит от внешнего магнитного поля.

Решеточный вклад в теплоемкость был обработан с использованием модели Дебая–Эйнштейна (вставка к рис. 4). Термодинамический предел решеточного вклада в теплоемкость определяется как $C_p = 3Rz$ и равен 224.37 Дж/моль · К, где z – количество атомов на формульную единицу, R – универсальная газовая постоянная. Экспериментально при $T = 300$ К достигается 70 % этой величины. Обработка решеточного вклада дает температуры Дебая $T_D = 551 \pm 20$ К и 564 ± 20 К для $x = 0.2$ и 0.4 соответственно, которые согласуются со значениями для людвицитов разных составов [18, 26, 27].

Учитывая сложность кристаллических структур, содержащих множество неэквивалентных кристаллографических позиций и связанных с ними магнитных подрешеток, можно ожидать, что магнитное поведение будет определяться величиной и знаком обменных взаимодействий, которые, как следует из анализа магнитной восприимчивости, носят преимущественно антиферромагнитный характер.

Выводы. Методом спонтанной кристаллизации и твердофазной реакции получены оксиды бораты со структурами людвигит (Mg_2MnBO_5), халсит ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$) и ортопинакиолит ($\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$). Материалы относятся к семейству боратов “обойного типа 3 Å”, кристаллическая структура которых построена из двух подсистем. Первая подсистема является катионно-упорядоченной и состоит из катионов в нечетных октаэдрических позициях (M1, M3, M5, M7), разделенных наибольшим межкатионным расстоянием. Вторая – сформирована октаэдрами в четных позициях (M2, M4, M6).

Ряд из N октаэдров ($N = 3, 5, \dots \infty$) формирует триаду (людвигит), пентаду (ортопинакиолит) и бесконечную стенку (халсит). Внутри этого катионно-неупорядоченного комплекса катионы разделены межионным расстоянием менее $3 \text{ \AA}$. Согласно расчетам валентных состояний, позиция М5 в халсите и ортопинакиолите занята ионами Mn^{3+} . В людвигите увеличение валентности в позиции Мп4 ($2.91+$) согласуется с фактором заполнения трехвалентными ионами ($\text{SOF} = 73\%$). Валентное состояние ионов марганца в позициях М2 и М4 принимает значения 2.42 – 2.47 вал. ед. (валентных единиц), указывая на присутствие ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} одновременно. По мере замещения ионов Mg^{2+} ионами Mn^{2+} концентрация таких состояний растет. Наконец, валентность ионов магния лежит внутри интервала ожидаемых значений (1.93 – 2.23 вал. ед.).

Таким образом, наряду с людвигитами, бораты со структурой халсита и ортопинакиолита следует рассматривать как системы со смешанной валентностью. Большой интерес представляет исследование данных материалов на предмет структурных фазовых переходов, связанных с упорядочением локальных октаэдрических искажений. Измерения статической намагниченности и теплоемкости выполнены впервые и показали, что все изученные образцы демонстрируют преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. При охлаждении исследуемые оксидобораты испытывают фазовые переходы, вызванные упорядочением и последующим замерзанием магнитных моментов в нескольких магнитных подрешетках. В материалах $(\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5)$, $x = 0.2$ и 0.4) обнаруживаются аномалии теплоемкости, связанные с магнитными переходами.

Измерения кристаллической структуры и магнитных свойств выполнены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Измерения теплоемкости проведены на базе Центра коллективного пользования Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (Москва, Россия).

Финансирование работы. Исследование кристаллической структуры поликристаллического образца Mg_2MnBO_5 выполнено в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН (Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук).

Синтез, исследования магнитных свойств и теплоемкости выполнены за счет средств гранта Российского научного фонда # 24-12-20012, <https://rscf.ru/project/24-12-20012/> и Красноярского краевой фонда науки.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. P. Bordet and E. Suard, Phys. Rev. B **79**(14), 144408 (2009).
2. R. B. Guimaraes, M. Mir, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. Fontes, D. R. Candela, and E. Baggio-Saitovitch, Phys. Rev. B **60**(9), 6617 (1999).
3. R. Pradip, P. Piekarz, D. Merkel, J. Kalt, O. Waller, A. I. Chumakov, R. Rüffer, A. M. Oles, K. Parlinski, T. Baumbach, and S. Stankov, Nanoscale **11**(22), 10968 (2019).
4. C. E. Webb, J. Inst. Electr. Eng. **82**(495), 303 (1938).
5. A. Taraphder, J. Phys.: Condens. Matter **19** (12), 125218 (2007).
6. J. Q. Yan, J. S. Zhou, J. G. Cheng, J. B. Goodenough, Y. Ren, A. Llobet, and R. J. McQueeney, Phys. Rev. B **84**(21), 214405 (2011).
7. M. Angst, P. Khalifah, R. P. Hermann, H. J. Xiang, M. H. Whangbo, V. Varadarajan, J. W. Brill, B. C. Sales, and D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **99**(8), 086403 (2007).
8. I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva, V. Mitrov, and B. Kunev, J. Alloys Compd. **289**(1), 55 (1999).
9. M. Mir, R. B. Guimaraes, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, A. C. Doriguetto, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E. E. Castellano, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, Phys. Rev. Lett. **87**(14), 147201 (2001).
10. M. Mir, J. Janczak, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E. E. Castellano, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, J. Appl. Crystallogr. **39**(1), 42 (2006).
11. A. Utzolino and K. Bluhm, Z. Naturforsch. B **51**(10), 1433 (1996).
12. J. J. Cooper and R. J. D. Tilley, J. Solid State Chem. **97**(2), 452 (1992).
13. E. Moshkina, Y. Seryotkin, A. Bovina, M. Molokeev, E. Eremin, N. Belskaya, and L. Bezmaternykh, J. Cryst. Growth **503**, 1 (2018).
14. J. Bartolomé, A. Arauzo, N. V. Kazak, N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, Yu. V. Knyazev, and I. S. Lyubutin, Phys. Rev. B **83**(14), 144426 (2011).
15. R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofte, and N. Thorup, Z. Kristallogr. **189**(1–2), 33 (1989).
16. I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **41**(4), 244 (1985).
17. R. Norrestam and J. O. Bovin, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **181**(1–4), 135 (1987).
18. N. V. Kazak, M. S. Platunov, Yu. V. Knyazev, N. B. Ivanova, O. A. Bayukov, A. D. Vasiliev, L. N. Bezmaternykh, V. I. Nizhankovskii, S. Yu. Gavrilkin, K. V. Lamonova, and S. G. Ovchinnikov, J. Magn. Mater. **393**, 316 (2015).

19. N. V. Kazak, M. S. Platunov, Yu. V. Knyazev, E. M. Moshkina, L. A. Solovyov, S. N. Vereshchagin, Yu. L. Mikhlin, A. A. Veligzhanin, A. L. Trigub, and S. G. Ovchinnikov, *Physica B* **560**, 228 (2019).
20. M. Matos and R. B. Oliveira, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 2737 (2006).
21. S. R. Bland, M. Angst, S. Adiga, V. Scagnoli, R. D. Johnson, J. Herrero-Martín, and P. D. Hatton, *Phys. Rev. B* **82**(11), 115110 (2010).
22. M. Angst, R. P. Hermann, W. Schweika, J.-W. Kim, P. Khalifah, H. J. Xiang, M.-H. Whangbo, D. H. Kim, B. C. Sales, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **99**(25), 1256402 (2007).
23. A. P. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Moukarika, and T. Bakas, *Hyperfine Interact.* **126**(1), 319 (2000).
24. N. V. Kazak, N. A. Belskaya, E. M. Moshkina, L. N. Bezmaternykh, A. D. Vasiliev, S. N. Sofronova, R. M. Eremina, E. V. Eremin, A. R. Muftakhutdinov, M. A. Cherosov, and S. G. Ovchinnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **507**, 166820 (2020).
25. Yu. V. Knyazev, N. V. Kazak, V. S. Zhandun, J. Bartolomé, A. Arauzo, N. A. Belskaya, O. A. Bayukov, L. N. Bezmaternykh, and S. G. Ovchinnikov, *Dalton Trans.* **50** (28), 9735 (2021).
26. N. A. Belskaya, E. V. Eremin, A. D. Vasiliev, S. Yu. Gavrilkin, S. N. Vereshchagin, D. S. Chikurov, A. A. Krasilin, and N. V. Kazak, *J. Magn. Magn. Mater.* **604**, 172298 (2024).
27. N. V. Kazak, M. S. Platunov, Yu. V. Knyazev, M. S. Molokeev, M. V. Gorev, S. G. Ovchinnikov, Z. V. Pchelkina, V. V. Gapontsev, S. V. Streltsov, J. Bartolomé, A. Arauzo, V. V. Yumashev, S. Yu. Gavrilkin, F. Wilhelm, and A. Rogalev, *Phys. Rev. B* **103**, 094445 (2021).
28. D. A. Velikanov, *Inorg. Mater. Appl. Res.* **11**(4), 801 (2020).