

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

На правах рукописи

Волков Сергей Николаевич

**Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных
боратов бария и боросиликатов стронция**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук, профессор
Римма Сергеевна Бубнова

Санкт-Петербург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ И $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. МОДУЛИРОВАННЫЕ ФАЗЫ	11
1.1. Кристаллохимия боратов и боросиликатов	11
1.1.1. Кристаллохимия боратов и боросиликатов в атмосферных условиях	11
1.1.2. Принципы высокотемпературной кристаллохимии боратов	14
1.2. Кристаллохимия и фазовые равновесия систем $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	15
1.2.1. $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	15
1.2.2. $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	24
1.2.3. $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	26
1.3. Термическое расширение боратов Ba, Bi и боросиликатов Sr	29
1.3.1. Бораты бария	30
1.3.2. Бораты висмута	32
1.3.3. Бораты Ba и Bi, боросиликаты стронция	33
1.3.4. Закономерности теплового расширения боратов	34
1.4. Несоразмерно-модулированные структуры	35
1.5. Постановка задачи	38
Глава 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ	39
2.1. Методы синтеза образцов	39
2.2. Методы исследований	41
2.2.1. Порошковая рентгеновская дифракция	41
2.2.2. Порошковая терморентгенография	43
2.2.3. Комплексный термический анализ	47
2.2.4. Монокристалльная дифрактометрия и рентгеноструктурный анализ	48
Глава 3. НОВЫЕ БОРАТЫ В СИСТЕМЕ $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	49
3.1. Новый метастабильный борат с изолированными треугольниками $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$	49
3.1.1. Синтез и фазообразование	49
3.1.2. Кристаллическая структура	52

3.1.3. Место бората $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ в семействе $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	57
3.2. Новый слоистый разупорядоченный борат $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$	58
3.2.1. Синтез и химическая формула соединения	58
3.2.2. Определение кристаллической структуры $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$	60
3.3. Заключение	66
Глава 4. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОРАТА BaBiBO_4	67
4.1. Экспериментальная часть	67
4.1.1. Синтез и исследование термического поведения	67
4.1.2. Рентгеноструктурный анализ	67
4.2. Результаты и обсуждение	69
4.2.1. Кристаллическая структура, выделение жестких связей и оксоцентрический подход	69
4.2.2. Тепловое расширение	72
4.2.3. Комплексный термический анализ	74
4.2.4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости	75
4.2.5. О возможных причинах аномалии термического поведения	76
4.3. Заключение	76
Глава 5. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ТИПА «ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК» В СЕМЕЙСТВЕ БОРАТОВ $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$	78
5.1. Эксперимент	79
5.2. Результаты	79
5.2.1. Высокотемпературная порошковая рентгенография	82
5.2.2. Комплексный термический анализ	84
5.2.3. Отжиг и закалка	84
5.3. Обсуждение	84
5.3.1. Процессы порядок–беспорядок	87
5.3.2. Твердофазное разложение и плавление	87
5.3.3. Разложение термических преобразований на компоненты	88
5.3.4. Принцип сопоставительной кристаллохимии	89
5.4. Заключение	
Глава 6. НЕСОРАЗМЕРНО-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$	90
6.1. Рентгеноструктурный анализ	90

6.1.1. Монокристалльная дифрактометрия	90
6.1.2. Выбор симметрии и детали уточнения	93
6.1.3. Описание кристаллической структуры	99
6.2. О надежности данных, структурной модели и причине модуляции	102
6.3. Заключение	104
Глава 7. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПРОЦЕССЫ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК	106
7.1. Закономерности термических деформаций новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция по данным терморентгенографии	106
7.1.1. Экспериментальное исследование термических деформаций	106
7.1.2. Связь анизотропии теплового расширения с кристаллической структурой	113
7.2. О процессах порядок-беспорядок и термическом поведении	118
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	120
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы. Бораты и боросиликаты щелочноземельных металлов и висмута привлекательны для промышленности в качестве нелинейно-оптических и люминесцентных материалов. Среди них известны нелинейно-оптические бораты β - BaB_2O_4 , α - BiB_3O_6 , BaBiBO_4 (система $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$), а обнаруженный автором диссертации борат $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ является новым членом известного семейства боратов $A_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, к которому, в частности относятся люминесцентные бораты $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Люминофорами являются допированные редкими землями $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$; в работе мы исследовали кристаллическую структуру твердых растворов в политермическом разрезе $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5-\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Исследованию системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ посвящено немало работ, это связано с нелинейно-оптическими свойствами многих боратов системы. Настоящая работа направлена на поиск таких фаз в системе и на изучение их фазообразования.

Помимо материаловедческого аспекта, работа имеет фундаментальную направленность, так как рассматривает такие кристаллохимические явления как изоморфизм и полиморфизм, фазовые переходы и соотношения «состав-структура-свойства» фаз со структурным беспорядком. Работа рассматривает также причины появления особых точек на кривых температурных зависимостей и формирования несоразмерно-модулированных фаз, структура которых обладает дальним порядком, но лишена трехмерной периодичности.

Цель работы состоит в поиске, синтезе и исследовании кристаллической структуры и термического поведения новых боратов в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, а также некоторых структурно родственных им боратов и боросиликатов бария и стронция.

Основные задачи. 1. Поиск, синтез и изучение фазообразования новых боратов в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. 2. Определение новых кристаллических структур $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ и уточнение при низких температурах структуры BaBiBO_4 по монокристалльным рентгенодифракционным данным. 3. Уточнение кристаллических структур твердых растворов боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.52, 0.78$ в (3+2)-мерном пространстве. 4. Изучение полиморфного перехода $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$. 5. Изучение термических деформаций $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, BaBiBO_4 , $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.52, 0.78$. 5. Выявление причин анизотропии теплового расширения и механизма полиморфных превращений изученных фаз.

Научная новизна. В работе обнаружены два новых бората, две новые полиморфные модификации, новый тип полианиона, впервые исследованы боросиликаты с несоразмерно-модулированной структурой:

– В системе $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружены новые бораты $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, определена их кристаллическая структура и измерено термическое расширение. В структуре $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ выявлен новый слоистый борокислородный полианион.

– Обнаружено термическое сжатие в оксоборате BaBiBO_4 , сопровождающееся аномалиями температурной зависимости теплоемкости и диэлектрической восприимчивости.

– Обнаружены полиморфные превращения типа «порядок-беспорядок» боратов $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$, происходящие вследствие разупорядочения катионов Ba-Na .

– Выполнено первое уточнение несоразмерно-модулированных структур в классе боросиликатов: структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ описана как периодичная в (3+2)-мерном пространстве.

Практическая значимость. Расширены сведения о фазовых отношениях в системе $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, в том числе обнаружены два новых бората, один из которых ($\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$) относится к семейству боратов $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ с люминесцентными свойствами. Несоразмерно-модулированные твердые растворы $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ представляют практический интерес в связи с люминесцентными свойствами крайних членов этого ряда, допированных редкими землями.

Разработанный с участием автора программный комплекс RTT, предназначенный для обработки терморентгеновских экспериментальных данных, апробирован на международной конференции ECM2015, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структурные данные новых боратов $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ (ICSD # 380533) и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (ICSD # 189254) включены в международную базу структурных данных ICSD, сведения о несоразмерно-модулированных структурах твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ – в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC # 1407468; 1407469; 1407470) и базу данных несоразмерно-модулированных структур Bilbao (B-IncStrDB # 11322EzrAh2); стандартная порошковая рентгенодифракционная картина $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ депонирована в международную базу данных ICDD (PDF # 00-061-10690). Измеренные коэффициенты термического расширения сложных Ва-содержащих боратов дополняют базу данных коэффициентов термического расширения; опубликованные в работе материалы служат иллюстрациями в учебных пособиях, используемых на кафедре кристаллографии СПбГУ «Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. I» (Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов, 2011) и «Терморентгенография поликристаллов. Ч. II» (Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, 2013).

Методы синтеза и исследований. 1. Образцы синтезировали методами твердофазных реакций и кристаллизации из расплава. 2. Фазовый состав и характеризацию образцов

проводили методами рентгеновской дифракции на поликристаллах. **3.** Решение кристаллических структур выполняли прямыми методами и методом изменения знака заряда («charge flipping»), при уточнении также использовали подходы многомерной кристаллографии. **4.** Термическое поведение и фазовые переходы изучали методами порошковой терморентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и диэлектрической спектроскопии. Коэффициенты тензора термического расширения определяли по данным порошковой терморентгенографии.

Защищаемые положения. **1.** Новый метастабильный борат $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ принадлежит структурному семейству $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, его структура образована изолированными треугольниками BO_3 , катионные позиции расщеплены. **2.** Структура нового бората $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ образована новым сложным борокислородным слоистым полианионом, предпочтительная ориентировка триборатных групп в котором определяет резкую анизотропию его теплового расширения. **3.** Бораты $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$ при нагревании испытывают термический обратимый полиморфный переход типа «порядок-беспорядок», в процессе перехода исчезает двукратная сверхструктура, что связано с разупорядочением катионов Ba/Na . **4.** Твердые растворы боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ обладают несоразмерно-модулированной структурой, которая описывается в (3+2)-мерном пространстве.

Достоверность результатов и выводов обеспечена: **(1)** современной приборной базой, с использованием которой выполнена работа; **(2)** изучением объектов *in situ* методами терморентгенографии и термического анализа; **(3)** расшифровкой кристаллических структур соединений и твердых растворов; **(4)** обсуждением результатов с ведущими специалистами в соответствующих областях.

Апробация работы. Результаты доложены на российских и международных конференциях в 8 устных докладах и стендовых сообщениях: 26, 28, 29th European Crystallographic Meeting, (Дармштадт, Германия, 2010; Уорик, Англия, 2013; Ровинь, Хорватия, 2015), IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2012), VII национальной кристаллохимической конференции, г. Суздаль, 2013; XIII, XIV Всероссийских молодежных научных конференциях ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2013; 2014); XVIII Международном совещании «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2014», г. Екатеринбург, 2014; II Байкальском материаловедческом форуме (Улан-Удэ, 2015), международной конференции Aperiodic2015 (Прага, 2015).

Личный вклад автора заключается в синтезе большинства поликристаллических образцов и монокристаллов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, выполнении рентгенофазового анализа всех образцов; постановке задачи для терморентгенографических измерений и проведении одного из них ($\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$), обработке данных; получении данных дифференциальной сканирующей

калориметрии и термогравиметрии боратов BaBiBO_4 и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, интерпретация полученных результатов. Автором получена основная часть монокристалльных рентгенодифракционных данных, по которым им определены кристаллические структуры, в том числе несоразмерно-модулированные.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальной части работы (глава 2), изложения основных результатов работы (главы 3–7), выводов, списка цитируемой литературы (146 наименований). Общий объем работы составляет 130 страниц машинописного текста, содержащего 58 рисунков и 22 таблицы.

Благодарности. Автор глубоко благодарен своим научным руководителям д.х.н., проф. Бубновой Римме Сергеевне и д.г.-м.н., проф. Филатову Станиславу Константиновичу. Автор признателен коллективу лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН, где выполнялась данная работа, и особо – В.А. Фирсовой, Л.Г. Галафутник и А.П. Шаблинскому. Автор благодарит к.г.-м.н. М.Г. Кржижановскую за проведение высокотемпературной порошковой рентгенографии. За проведение части экспериментов и неоценимые консультации автор благодарен к.т.н. В.Л. Уголкову (ЛИН ИХС РАН), д.г.-м.н., проф. С.В. Кривовичеву, к.г.-м.н. А.А. Золотареву, к.г.-м.н. В.В. Гуржию, д.г.-м.н., проф. С.Н. Бритвину, М.С. Авдонцевой и коллективу кафедры кристаллографии СПбГУ. За предоставление образцов боратов и боросиликатов автор признателен д.х.н., проф. А.В. Егорышевой, к.х.н. В.Д. Володину (ИОНХ РАН), О.Л. Белоусовой (ИХС РАН), д.т.н., проф. А.Е. Коху и Т.Н. Светляковой (ИГМ СО РАН). За бесценные консультации при уточнении несоразмерно-модулированных структур автор благодарит д.ф.-м.н., проф. Н.Б. Болотину (ИК РАН) и проф. В. Петричека (АН ЧР). Особую признательность автор выражает д.ф.-м.н., проф. С.Г. Лушникову и к.ф.-м.н. В.В. Залесскому (ФТИ РАН) за проведение диэлектрических измерений и их интерпретацию, и всем, кто помогал автору в выполнении работы.

Публикации. Результаты работы представлены в 20 публикациях, в том числе в шести статьях и одном государственном свидетельстве программы для ЭВМ.

Статьи в научных журналах из списка ВАК

1. Волков, С.Н. Термическое расширение и полиморфные превращение «порядок–беспорядок» в семействе боратов $\text{BaNaMe}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}$ / Филатов С.К., Бубнова Р.С., Уголков В.Л., Светлякова Т. Н., Кох А. Е. // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – С. 164–174.
2. Krivovichev, S.V. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a novel layered borate, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ / R.S. Bubnova, S.N. Volkov, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V. Egorysheva, S.K. Filatov // J Solid State Chem. – 2012. – Vol. 196. – P. 11–16.

3. Шаблинский, А.П. Получение и исследование стеклокерамики в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ / И.А. Дроздова, С.Н. Волков, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 886–889.
4. Volkov, S.N. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ / R.S. Bubnova, S.K. Filatov, S.V. Krivovichev // Z. Kristallogr. – 2013. – № 228. – P. 436–443.
5. Volkov, S. Incommensurate modulation and thermal expansion of $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ solid solutions / R. Bubnova, N. Bolotina, M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova, S. Filatov // Acta Crystallogr. – 2015. – B71. – P. 489–497.
6. Волков, С.Н., Термическое поведение бората BaBiBO_4 / Р.С. Бубнова, В.В. Залесский, А.В. Егорышева, В.Д. Володин, С.К. Филатов // Физика и Химия Стекла. – 2015. – Т. 41. – № 6. – С. 844–852.

Свидетельства на программу для электронных вычислительных машин

7. Свидетельство № 2015661205 Российская Федерация. Исследование термических преобразований кристаллической структуры по данным терморентгенографии - RietToTensor: свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ / В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова, С. Н. Волков, С. К. Филатов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)- № 2015616211 ; заявл. 09.07.2015 ; зарегистр. 21.10.2015. - 1 с.

Тезисы докладов

8. Filatov, S. Crystal structure and thermal expansion of a new layered borate $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ / S. Krivovichev, R. Bubnova, M. Krzhizhanovskaya, A. Egorysheva, S. Volkov // Acta Crystallogr. – 2010. – A66. – P. 48.
9. Filatov, S. Some new examples of high-temperature phases quenched at ambient conditions / Volkov S., R. Bubnova., A.P. Shablinskii // Acta Crystallogr. – 2013 – A69. – P. 608–443.
10. Волков, С.Н. Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового слоистого бората $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ / С.В. Кривовичев, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, А.В. Егорышева, С.К. Филатов // Тез. докл. XIII Всероссийской молодежной научной конференции ИХС РАН. С.Петербург, 9–10 июля 2012. С. 31–32.
11. Волков, С.Н. Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового слоистого бората $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ / С.В. Кривовичев, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, А.В. Егорышева, С.К. Филатов // Тез. докл. IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 15–18 октября 2012. С. 105–106.

12. Волков, С.Н. Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового бората $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, С.В. Кривовичев // Сб. тез. VII национальной кристаллохимической конференции, г. Суздаль. 17–21 июня 2013 г.
13. Волков, С.Н. Синтез, структура и термическое поведение новых боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и BaBiBO_4 // XIV Молодежная научная конференция ИХС РАН – 2013. г. Санкт-Петербург. 4–6 декабря 2013 г.
14. Волков, С.Н. Несоразмерно-модулированная структура и термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ / М.Г. Кржижановская, Н.Б. Болотина, Р.С. Бубнова, О.Л. Белоусова, С.К. Филатов // XVIII Международное совещание Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2014. г. Екатеринбург. 13–15 октября 2014 г. С. 35–36.
15. Волков, С.Н. Несоразмерно-модулированная структура и термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ // XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» – г. Санкт-Петербург, 10–12 декабря 2014 года. С. 43–44.
16. Волков, С.Н. Отрицательное тепловое расширение бората BaBiOBO_3 / С.Н. Волков, Р.С. Бубнова, В.В. Залесский, А.В. Егорышева, В.Д. Володин, С.К. Филатов // II Байкальский материаловедческий форум – г. Улан-Удэ. 29 июня – 5 июля 2015 г. С. 40–42.
17. Филатов С.К. Формы упорядочения твердых растворов при понижении температуры / С.К. Филатов, А.П. Шаблинский, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // II Байкальский материаловедческий форум – г. Улан-Удэ, 29 июня – 5 июля 2015 г. С. 138–139.
18. Шаблинский А.П. Процессы порядок-беспорядок в Bi-содержащих боратах щелочноземельных металлов / А.П. Шаблинский, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов // II Байкальский материаловедческий форум – г. Улан-Удэ, 29 июня – 5 июля 2015 г. С. 128–129.
19. Volkov, S. Incommensurate modulation and thermal expansion of $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ solid solutions / R. Bubnova, N. Bolotina, M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova, S. Filatov // Abstract of Aperiodic2015. Prague. Czech Republic. 2015. P. 269–270.
20. Bubnova, R. Approach to determination the thermal expansion tensor and its interpretation / R.S. Bubnova, V.A. Firsova, S.N. Volkov, S.K. Filatov // Abstract of 29th European crystallographic meeting. Rovinj. Croatia. 2015. P. 309.

Глава 1. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ И $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. МОДУЛИРОВАННЫЕ ФАЗЫ (обзор литературы)

Поскольку целью работы является поиск и синтез соединений в системах $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, и $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, $\text{RE} = \text{Y, Sc}$ и $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, то в первой главе рассмотрены по литературным данным фазовые равновесия и кристаллохимия боратов и боросиликатов в указанных и смежных с ними системах. Многие из этих систем перспективны для поиска новых оптических материалов, ранее они активно изучались. Глава начинается с описания кристаллохимии боратов; далее следует краткий обзор основ высокотемпературной кристаллохимии боратов.

При описании кристаллических структур в настоящей главе была использована международная база структурных данных ICSD [1], база данных несоразмерно-модулированных структур Bilbao [2] и международная база порошковых рентгенодифракционных данных ICDD [3]; использованы также работы научной школы, к которой принадлежит автор диссертации, главным образом [4]. Ниже рассмотрена кристаллохимия, фазообразование и свойства соединений классов боратов и боросиликатов, особо выделены модулированные фазы.

1.1. Кристаллохимия боратов и боросиликатов

1.1.1. Кристаллохимия боратов и боросиликатов в атмосферных условиях

Во второй половине двадцатого века, с ростом научно-технического потенциала, возникла потребность в новых соединениях, обладающих особыми физическими свойствами. Это стало толчком к исследованию природных и синтетических боратов и боросиликатов. Сейчас эти соединения находят широкое применение при изготовлении специфических стекол, керамик, их используют в радиоэлектронике; бораты важны как нелинейно-оптические, люминесцентные и пьезоэлектрические материалы [4–6 и др.]. Нелинейно-оптические соединения используются в

медицине, электронике для преобразования частоты лазерного излучения [6]. Кристаллохимические предпосылки, помимо нецентросимметричности, для направленного поиска нелинейно-оптических материалов не разработаны. Важными техническими характеристиками таких материалов являются, помимо высокого значения коэффициента преобразования лазерного излучения, также оптическая прозрачность в широком интервале частот, механическая прочность и возможность получения крупных монокристаллов. Важными нелинейно-оптическими боратами являются LiB_3O_5 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, BiB_3O_6 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ и многие другие – именно среди боратов поиск новых нелинейно-оптических материалов является весьма перспективным.

Кристаллохимии боратов, непрерывно развивавшейся в течении 70 лет, а также номенклатуре и классификации соединений этого класса посвящено много работ [7–9], все они рассмотрены в [4] и здесь почти не обсуждаются. Основу кристаллической структуры борокислородных соединений составляют борокислородные полиэдры – треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 . Ориентировка этих радикалов в структуре, их количество и степень полимеризации оказывают решающее влияние на формирование, физические и физико-химические свойства боратов.

Борокислородные группировки. Борокислородные полиэдры, объединяясь по вершинам, способны образовывать сложные структурные фрагменты – триборатные, тетраборатные, пентаборатные и т.д. группы (рисунок 1.1). *Триборатные группировки* представляют собой комплексы из трех борокислородных полиэдров, связанные через общие атомы кислорода. При замене треугольников тетраэдрами формуруются разные триборатные группы. Существуют четыре типа триборатных групп – $[\text{B}_3\text{O}_6]^{-3}$ (образованы тремя треугольниками BO_3), $[\text{B}_3\text{O}_7]^{-5}$ (образованы двумя треугольниками и одним тетраэдром BO_4), $[\text{B}_3\text{O}_8]^{-7}$ (один треугольник и два тетраэдра) и $[\text{B}_3\text{O}_9]^{-9}$ (три тетраэдра). Группы типа B_3O_6 (иначе называемые бороксольные кольца) и B_3O_9 обнаружены нами в структуре бората $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$. Более сложные борокислородные группы – *тетраборатные* и *пентаборатные* состоят из четырех и, соответственно, пяти борокислородных полиэдров. Эти группы могут формироваться обобществлением как атомов кислорода, так и общих тетраэдров. В последнем случае образуются кратные циклические триборатные группы [10]. В тетраборатных, в основном, встречаются группы, образованные из двух триборатных колец путем обобществления двух тетраэдров (рис. 1.1, в); в пентаборатных – обобществлением одного тетраэдра (рис. 1.1, г).

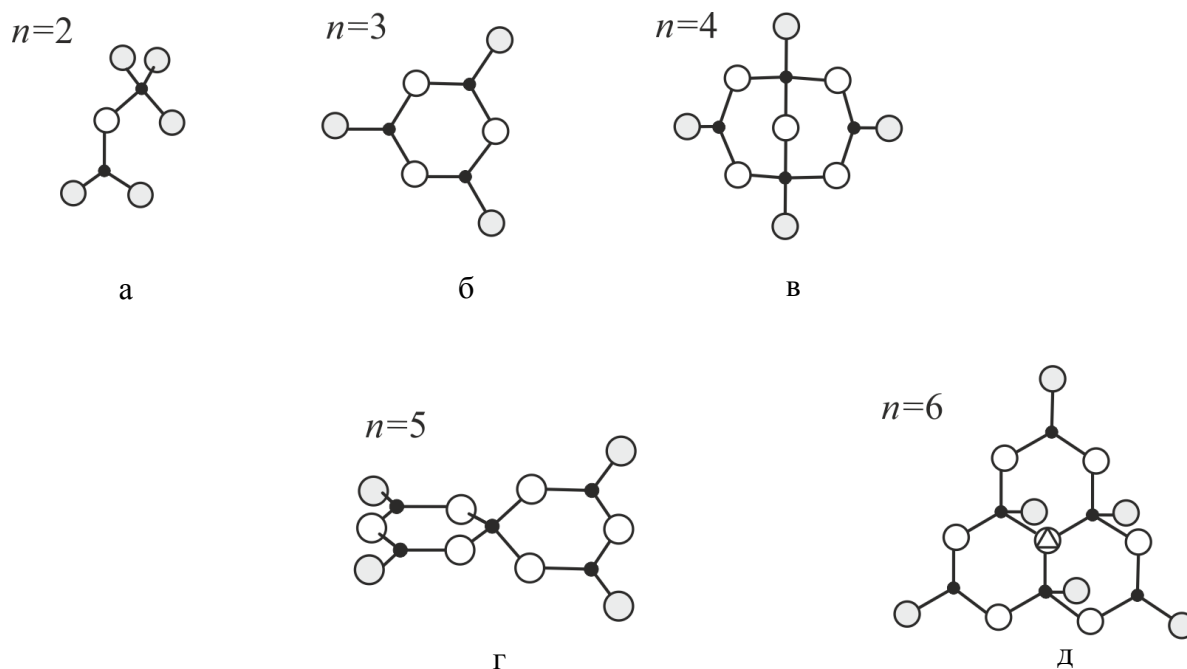


Рисунок 1.1. Жесткие борокислородные группы в боратах: а – диборатная группа B_2O_6 , б – триборатная группа B_3O_6 , в – тетраборатная группа B_4O_9 , г – пентаборатная группа B_5O_{10} , д – гексаборатная группа B_6O_{13} . Рисунок из [4].

Основной особенностью таких кратных триборатных групп является их жесткость – в разных соединениях эти группы почти не меняют свою форму, при изменении температуры их форма также сохраняется постоянной [11]. При соединении жестких борокислородных групп через вершины формируются более крупные полианионы, которые в местах сочленения групп жесткостью не обладают; это, в свою очередь, и обуславливает особо высокую вязкость кристаллических соединений бора и бор-содержащих стекол.

Сочетание полиэдров BO_3 и BO_4 , формирующих разнообразные борокислородные группы, порождает большое разнообразие структур боратов. Кристаллохимическая классификация боратов основана на том, какие полиэдры образуют борокислородные группы и как эти полиэдры и группы сочленяются между собой [4, 7–11 и др.]. В стандартных условиях полиэдры соединяются через вершины, однако при высоких давлениях они способны объединяться также через общие ребра [12]; имеется единичный пример формирования бората, в котором тетраэдры объединяются по ребрам при атмосферном давлении [13].

Основным отличием боросиликатов от боратов является отсутствие жестких групп в них [4]. Если тетраэдры $(Si,B)O_4$ могут называться жесткими структурными единицами, то группы, которые они образуют, как правило, жесткими не являются: при изменении температуры в широких диапазонах, углы между полиэдрами в этих группах могут меняться на десятки градусов, чего, как правило, не наблюдается в боратах.

1.1.2. Принципы высокотемпературной кристаллохимии боратов

Основы высокотемпературной кристаллохимии боратов изложены в работах [4,10,11 и др.], они представляют собой ряд положений.

Существенно ковалентные (и потому прочные и короткие) химические связи В–О обуславливают термические колебания атомов бора и кислорода преимущественно перпендикулярно этим связям, определяя многие особенности образования, строения, свойств и преобразования боратов.

Прочные борокислородные полиэдры – треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 – практически не изменяются с температурой, хотя амплитуда колебаний атомов перпендикулярно связям В–О существенно возрастает при повышении температуры.

В прочных фрагментах (треугольники BO_3 , тетраэдры BO_4 и жесткие борокислородные циклические группы из трех-шести В–О полиэдров, образованные объединением трех полиэдров через общие вершины (атомы кислорода) в триборатные кольца и последующим объединением триборатных колец – через общие тетраэдры) длины и углы связей практически не изменяются с температурой; термические колебания атомов В и О, которые совершаются перпендикулярно связям В–О, оказываются перпендикулярными также плоскостям треугольников BO_3 и жестких триборатных групп из треугольников.

Прочные фрагменты структуры боратов, объединенные в полианионы через общие вершины (атомы кислорода), могут разворачиваться друг относительно друга как шарниры, определяя, как отмечалось выше, уникальную «вязкость» боратных кристаллов, стекол и расплавов, которая диктует характер их термического поведения.

При повышенных температурах, особенно вблизи плавления вещества, изолированные треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 в кристаллической структуре боратов могут совершать заторможенное или полное вращение вокруг точки (центра полиэдра) или оси, проходящей через центр; в меньшей степени ротационное термическое движение может быть присуще жестким борокислородным группам.

Все основные особенности теплового расширения боратов сведены воедино в вышеуказанной работе; на основе этих пяти положений, а также большого числа экспериментально выявленных механизмов и особенностей термического поведения боратов, установлены основные закономерности термического расширения боратов. Резко анизотропное расширение характерно для боратов, оно отражает направленность борокислородных связей. В

структурах, где имеют место плоские борокислородные треугольники или триборатные группы, тепловое расширение максимально по нормали к плоскости этого полиэдра и минимально в самой плоскости. В пентаборатных группах – двойных триборатных кольцах с общим тетраэдром термическое расширение минимально вдоль оси группы и максимально перпендикулярно оси. В боратах, образованных цепочечными или слоистыми полианионами, анизотропия теплового расширения определяется ориентировкой борокислородных полиэдров, образующих эти группы.

В некоторых случаях тепловое расширение боратов осложняют дополнительные процессы, выраженные в т. н. «особых точках» температурной кривой [14,15]. В кристаллических боратах они могут быть связаны с близким расположением друг к другу катионов, которые, вследствие своих тепловых колебаний, начиная с некоторой температуры, сильно влияют друг на друга.

1.2. Кристаллохимия и фазовые равновесия систем $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

1.2.1. $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

В последнюю четверть века, в связи с острой потребностью промышленности в функциональных материалах, возрос интерес к исследованию перспективных для оптики боратов. На начальных этапах изучались бинарные бораты щелочных металлов, бария, висмута, лантаноидов. Среди перечисленных металлов особую роль играет висмут, химия которого, в том числе благодаря проявлению разной степени валентности и присутствию неподеленной электронной пары у катиона Bi^{3+} , весьма разнообразна, например [16–20 и др.]. Со временем стали актуальными более сложные тройные боратные системы.

Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ перспективна для поиска нелинейно-оптических соединений, в ней известен нелинейно-оптический борат $\beta\text{-BaBiO}_4$ [21], перспективный борат $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$ [17–19] и BaBiBO_4 [20]. Впервые фазовые равновесия в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ приведены в [22,23], однако и сейчас исследования в них не прекращаются.

Двойная система $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$. Система $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ [23] неоднократно исследовалась и уточнялась; она важна, так как в ней обнаружен ценный нелинейно-оптический борат бария $\beta\text{-BaBiO}_4$; помимо этого, для промышленности очень важны бариево-боратные стекла. Сводная диаграмма системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ из обзорной работы [21] приведена на рисунке 1.2. Уже после

опубликования этой диаграммы был обнаружен ряд новых боратов бария, что нашло отражение на более поздних диаграммах этой системы [24,25]. Надо сказать, что при изучении данной системы в работе [25] использован метод вибрационного фазового анализа, что существенно дополнило результаты изучения традиционными методами (РФА, ДТА), это позволило с высокой степенью точности определять кривую ликвидуса, устанавливать процессы плавления.

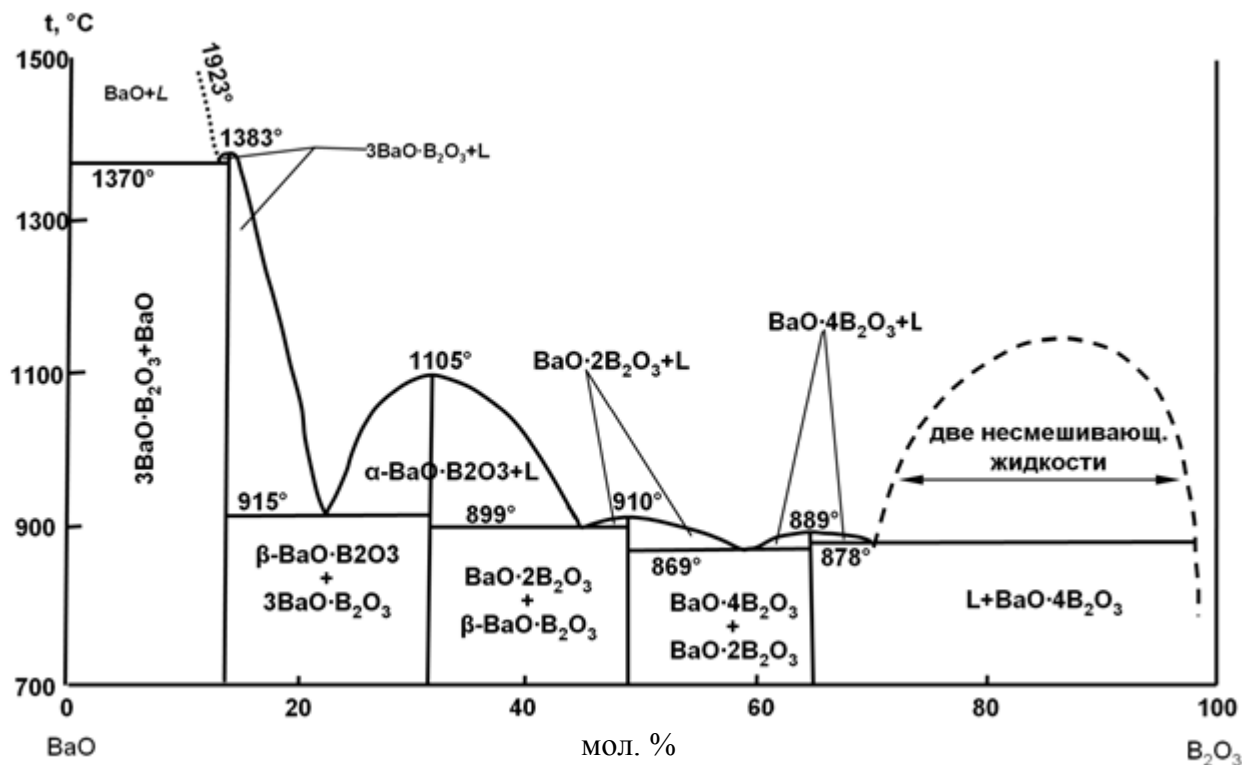


Рисунок 1.2. Фазовая диаграмма системы Ba₂O₃-B₂O₃ по [21].

Ba₄B₂O₇ (4BaO·B₂O₃) структура не известна, имеются порошковые данные [26].

Ba₃B₂O₆ (3BaO·B₂O₃) плавится конгруэнтно при 1383 °C [21], структура не определена, имеются порошковые данные.

Ba₅B₄O₁₁ (5BaO·2B₂O₃) плавится перитектически при 1170 °C, структура расшифрована в работе [27], она описывается в ромбической сингонии, пр. гр. *P*2₁2₁2₁, основу составляют изолированные треугольники BO₃ и группы B₂O₅ из двух треугольников BO₃, которые связаны через вершину.

BaB₂O₄ имеет две полиморфные модификации, переход между которыми происходит при 925 °C [21]; при 1105 °C соединение конгруэнтно плавится.

Низкотемпературная β-модификация описывается в тригональной сингонии, пр. гр. *R*3с [28]; по последним данным [16] соединение описывается в пр. гр. *R*3. Основу структуры составляют изолированные бороксольные кольца, ориентированные перпендикулярно к оси

третьего порядка; между этими кольцами находятся атомы бария, которые имеют восьмерную координацию атомами кислорода с разбросом длин связей 2.63–3.04 Å.

Высокотемпературная α -модификация описывается в тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}c$, основу структуры также составляют изолированные триборатные группы B_3O_6 , расположенные перпендикулярно оси третьего порядка, между этими группами находятся атомы бария, одни из которых координируются шестью атомами кислорода (на расстоянии 2.67 Å), а другие семью атомами кислорода (на расстоянии 2.73–3.08 Å).

BaB₄O₇ описывается в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, основу структуры составляет каркас из триборатных и пентаборатных групп, в пустотах каркаса располагаются атомы бария, координирующиеся семью атомами кислорода с разбросом длин связей 2.72–3.07 Å для одного полиэдра и 2.61–2.98 для другого. Соединение конгруэнтно плавится при 910 °C.

Ba₂B₁₀O₁₇ описывается в триклинной сингонии, пр. гр. $P1$ [29]. Основу структуры составляет каркас из колец B_3O_8 , состоящих из двух тетраэдров и одного треугольника и отдельных треугольников BO_3 , располагающихся в полостях каркаса, соединение конгруэнтно плавится при 901 °C [21].

BaB₈O₁₃ структура описывается в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P4_122$, основу структуры [30] составляет каркас из триборатных и пентаборатных групп, в пустотах каркаса располагаются атомы бария в восьмерной координации кислорода с разбросом длин связей 2.69–3.00 Å; соединение плавится конгруэнтно при 889 °C [21].

Система Bi₂O₃–B₂O₃. Система впервые была изучена в работе [22] методом твердофазного синтеза. В дальнейшем она была уточнена в области 0–20 мол. % B_2O_3 [31]; в работе [32], эта система изучалась методом охлаждения расплава. Полученная в первой цитированной работе фазовая диаграмма приведена на рисунке 1.3.

В данной системе наибольшей температурой плавления обладает оксид Bi_2O_3 , он плавится конгруэнтно при 825 °C. Все другие соединения плавятся при меньших, близких между собой, температурах. В дальнейших работах были изучены все приведенные на этом рисунке соединения и расшифрованы их кристаллические структуры.

Bi₂₄B₂O₂₉ описывается в пр. гр. $I23$, структурном типе силленита [33]. По структурным данным формула была уточнена как $Bi_{24.5}BO_{38.25}$. Основу структуры составляют тетраэдры BiO_4 , которые образуют каркас. Соединение плавится с разложением при 632 °C [22] на Bi_2O_3 и расплав.

Bi₄B₂O₉ описывается в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$ [34], 2796–ICSD. Основу структуры представляет каркас из полиэдров BiO_6 и BiO_7 ; между ними располагаются треугольники BO_3 , часть атомов кислорода не принадлежит этим треугольникам, то есть

соединение является оксоборатом $\text{Bi}_4\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Соединение плавится конгруэнтно при 675°C [22].

$\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ описывается в ромбической сингонии, пр. гр. $Pnma$ [35], ICSD–412831. Основу структуры составляют пентаборатные группы $(\text{B}_5\text{O}_{11})^{7-}$. Атомы висмута в структуре координированы шестью и семью атомами кислорода; один из этих атомов кислорода не принадлежит борокислородным полиэдрам. Это соединение плавится конгруэнтно при 722°C [22].

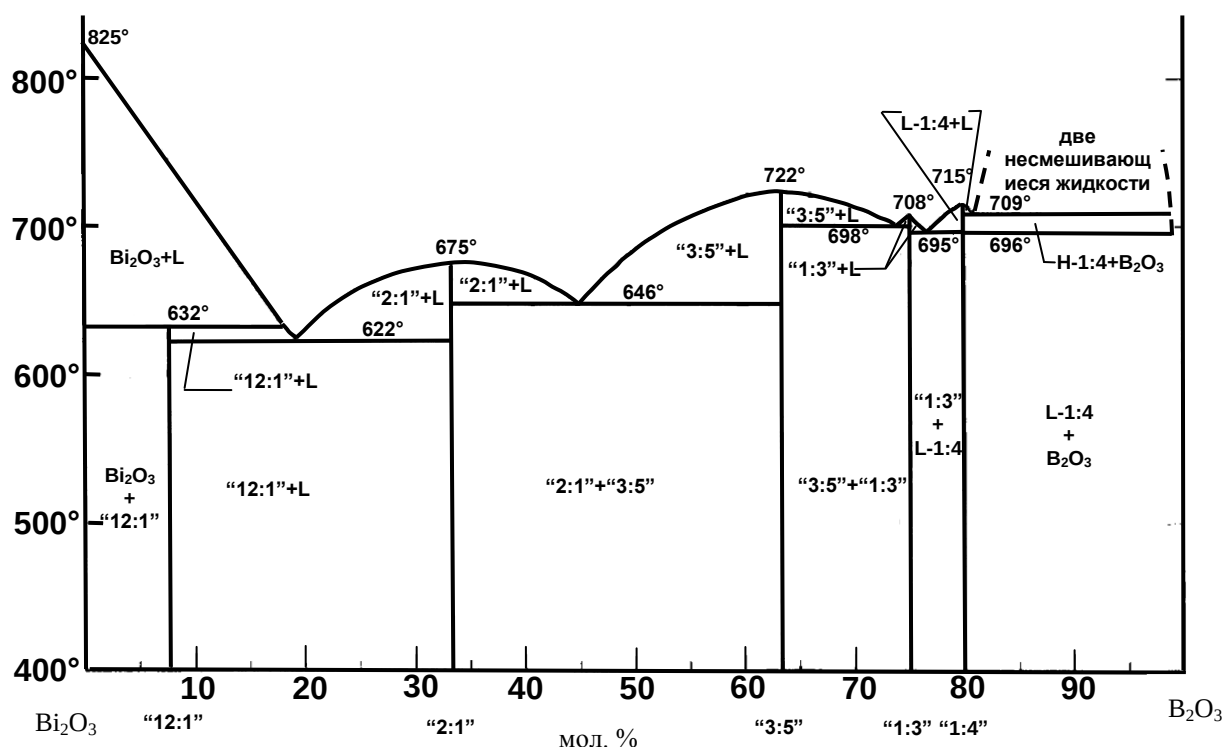


Рисунок 1.3. Фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 - B_2O_3 по [22].

BiB_3O_6 имеет три полиморфные модификации (рисунок 1.4) [36], α -модификация стабильна, две другие β - и γ -модификации получены гидротермальным синтезом. α - BiB_3O_6 демонстрирует сильные нелинейно-оптические свойства, поэтому к данному соединению проявлен повышенный интерес.

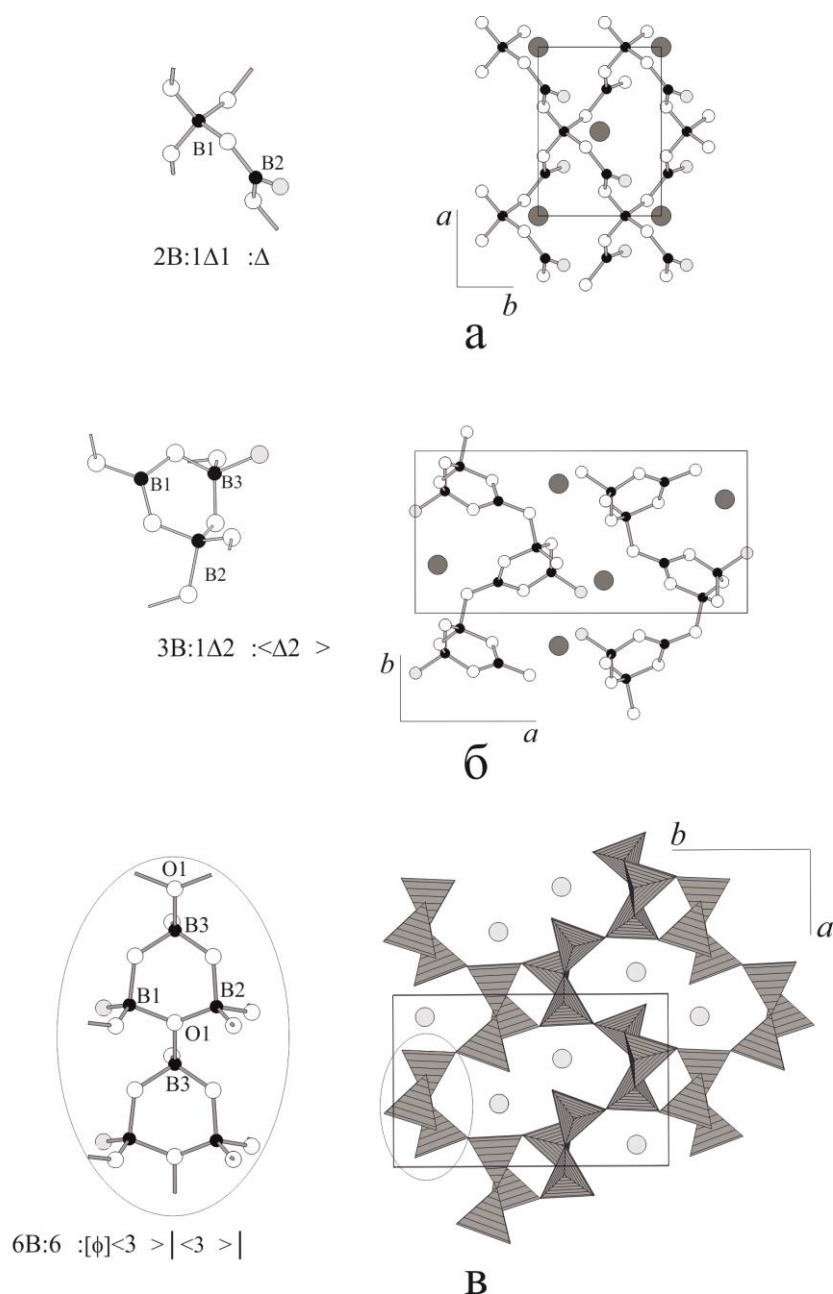


Рисунок 1.4. Кристаллические структуры полиморфных модификаций BiV_3O_6 : α - (а), β - (б) и γ - (с). Рисунок из книги [4].

α - BiV_3O_6 описывается в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2$ [37], 48025–ICSD, основу структуры составляют борокислородные слои, состоящие из восьмерных цепочек, в цепочках чередуются группы VO_3 и VO_4 (рисунок 2а); соединение плавится конгруэнтно при 708°C [22].

β - BiV_3O_6 описывается в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$ [36]. Основу структуры также составляют борокислородные слои, однако здесь они образованы триборатными группами, состоящими из двух тетраэдров и одного треугольника (рисунок 1.3б).

γ - BiV_3O_6 имеет такую же пространственную группу, что и β - BiV_3O_6 , однако его структура иная [36]. Основу структуры здесь составляет каркас из тетраэдров VO_4 , каждый тетраэдр

соединяется одной вершиной сразу с двумя тетраэдрами (на одном атоме кислорода соединяются три тетраэдра), двумя другими вершинами этот тетраэдр соединяется с двумя другими тетраэдрами (рисунок 1.4в). В структуре можно выделить своеобразные каналы, в которых находятся атомы висмута.

$\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ имеет две полиморфные модификации (рисунок 1.5), переход происходит при 696 °С, соединение конгруэнтно плавится при 715 °С [22].

Низкотемпературная α -модификация имеет моноклинную сингонию, пр. гр. $P2_1$, высокотемпературная β -модификация – триклинную сингонию, пр. гр. $P-1$. Обе структуры расшифрованы: $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ в [38,39] и $\beta\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ – в [40].

Основу структур обеих модификаций составляют борокислородные слои. Топология слоев в ходе перехода не меняется, происходит изменение симметрии и разворота слоев друг относительно друга. Каждый слой в своих внешних частях образован цепочками из чередующихся полярных, направленных вершиной внутрь, тетраэдров BO_4 и треугольников BO_3 . Каждая вершина тетраэдра на одной из «поверхностей» слоевого пакета соединена с треугольником BO_3 , плоскость которого расположена перпендикулярно направлению цепочки. Внутри слоя располагаются триборатные группы B_3O_6 , у каждой из которых две вершины соединены с «внутренними» треугольниками BO_3 , а третья вершина связана с полярной вершиной тетраэдра BO_4 . Между слоевыми пакетами располагаются атомы Bi.

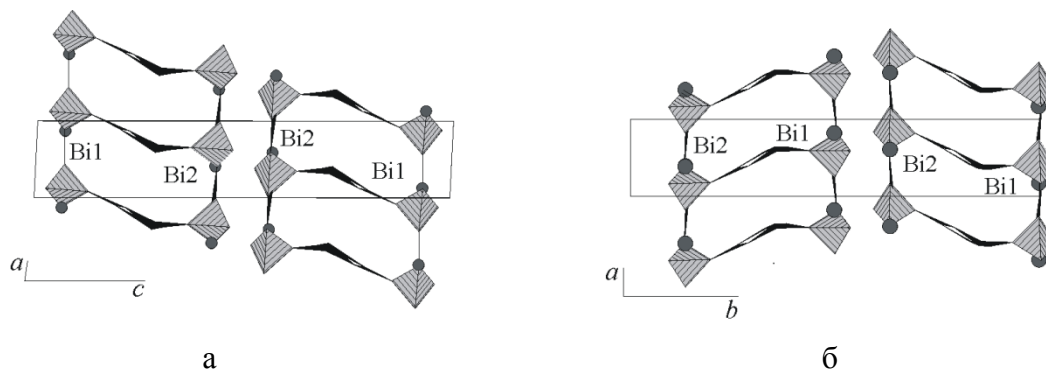


Рисунок 1.5. Кристаллическая структура $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ (а) и $\beta\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ (б). Рисунок из работы [40].

Система $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Интенсивное изучение этой системы началось после обнаружения в ней [20] бората BaBiBO_4 с хорошими нелинейно-оптическими характеристиками. Впоследствии эта система была изучена в работе [41]: методом твердофазного синтеза обнаружены три новых бората ($\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$, $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$), определены температуры плавления новых тройных соединений этой системы, проведена триангуляция системы при 600 °С (рисунок 1.6). В работе [42] изучена часть этой системы ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaB}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3$) в субсолидусной области методом твердофазного синтеза; методом ДТА построены линии солидуса и ликвидуса в

системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ (рисунок 1.7). Фазаобразование в данной системе было изучено также методом кристаллизации из стекла в работе [43], в этой работе было детально изучено стеклообразование в этой системе при разных скоростях охлаждения, а схема фазовых равновесий построена по результатам исследования продуктов кристаллизации из стекла (рисунок 1.8).

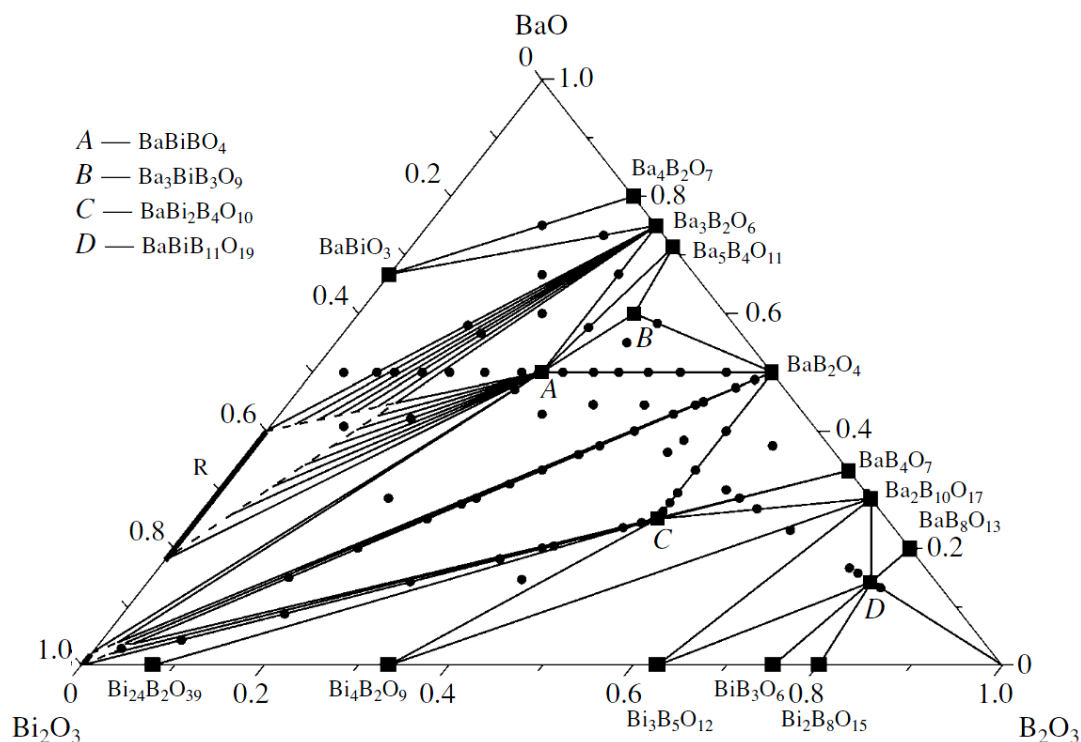


Рисунок 1.6. Триангуляция системы $\text{BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ по [41].

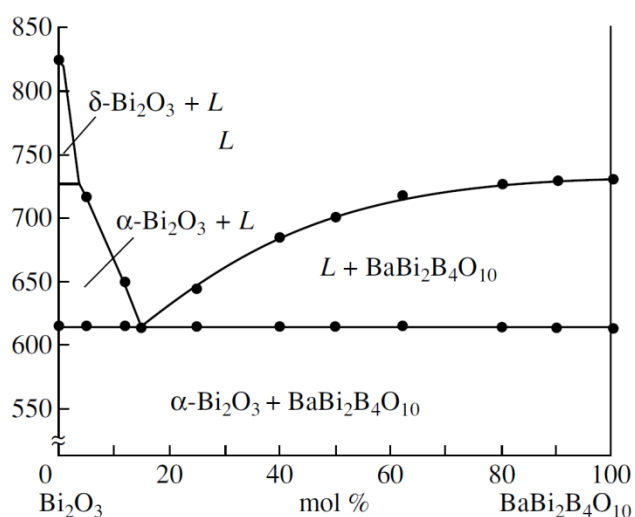


Рисунок 1.7. Фазовая диаграмма двойной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ по [42].

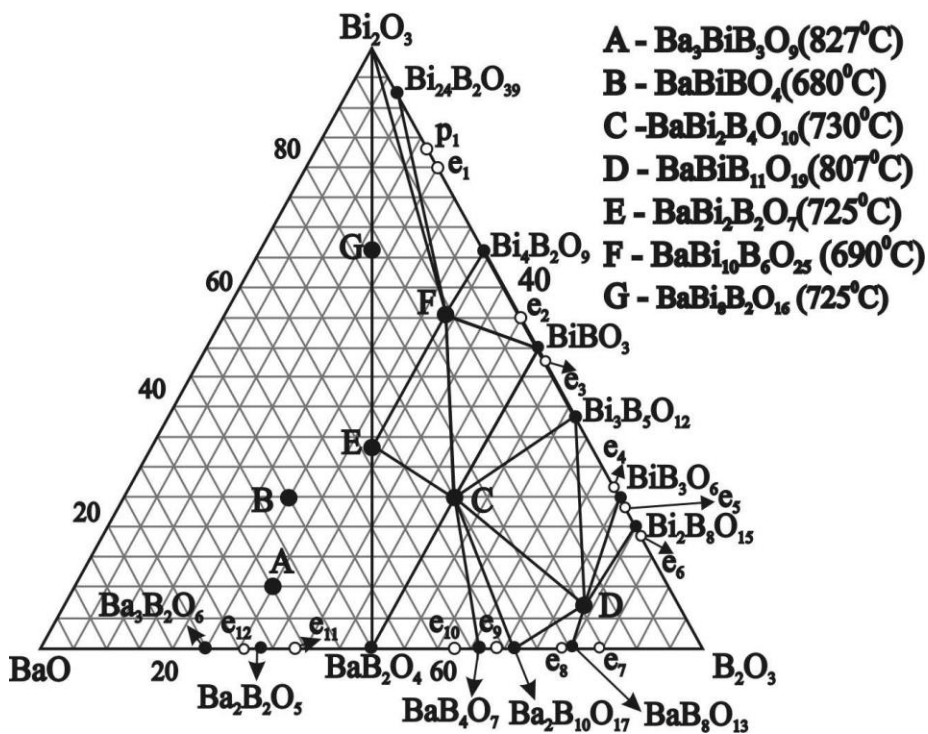


Рисунок 1.8. Схема фазовых отношений в системе BaO– Bi_2O_3 – V_2O_5 по данным [43].

В отличие от работы [41], в работе [43] есть указание на существование соединений $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ и $\text{BaBi}_8\text{B}_2\text{O}_{16}$ с температурами плавления 725, 690 и 725 °С соответственно. Позже в [44] был обнаружен борат бария и висмута $\text{Ba}_3\text{BiB}_9\text{O}_{18}$. Кроме того, методом кристаллизацией из стекла были получены бораты $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ [45], $\text{BaBi}_8\text{B}_2\text{O}_{16}$ [46], $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [46,47]. Ниже приведены кристаллохимические характеристики известных тройных боратов этой системы.

BaBiBO₄. Этот борат является первым тройным соединением, обнаруженным в системе BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ [20]. Соединение получено методом твердофазного синтеза, на порошковой пробе оно показало отличные нелинейно-оптические свойства – сигнал второй оптической гармоники в 5 раз выше, чем у KN₂PO₄. Кристаллическая структура была определена по порошковым нейтронографическим данным в нецентросимметричной пространственной группе *Pna2₁*. Температура инконгруэнтного плавления определена как 780 °С в [41] (согласно [48], происходит разложение на Ba₃BiB₃O₉ и расплав), кристаллы оптического качества получены в [49] из раствора в расплаве. Позже в работе [50] структура была уточнена по монокристалльным рентгенодифракционным данным в центросимметричной пространственной группе *Pnam*, что было подтверждено отсутствием второй оптической гармоники. Помимо того, соединение активно изучалось другими авторами, в частности выполнен расчет электронной структуры [51] и проведено спектроскопическое исследование бората [52], а в работе [53] выполнено исследование стекол ряда BaBiBO₄–SiO₂. Имеются также данные о существовании

полиморфной модификации BaBiBO_4 [54], а также порошковые рентген-дифракционные данные об этой фазе, которая, предположительно, изоструктурна SrBiBO_4 .

$\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ описывается в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$ [55]. Основу структуры составляют непрерывные борокислородные спирали, закрученные вокруг оси 2_1 ; в спиралях представлено чередование триборатных групп из трех тетраэдров и треугольника BO_3 , который связан через вершину с другой триборатной группой (рисунок 1.9)

Атомы висмута, как и в предыдущей структуре, характеризуются наличием неподеленных стереоактивных электронных пар, в связи с чем здесь необходимо выделять треугольные пирамиды с висмутом в вершине, разброс длин связей в этих полиэдрах составляет 2.11–2.34 Å. Данное соединение плавится конгруэнтно при 730 °C [41].

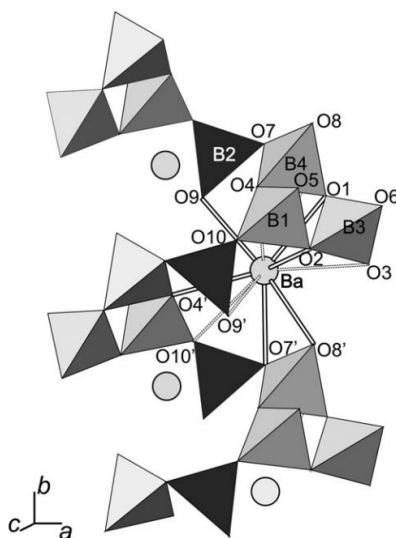


Рисунок 1.9. Кристаллическая структура $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$. Рисунок из работы [55].

$\text{Ba}_3\text{BiB}_9\text{O}_{18}$. Соединение не было обнаружено в [41] при исследовании фазообразования в системе при 600 °C. О его существовании известно из работы [44]. Структура определена в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3/m$, основу составляют триборатные группы из трех треугольников BO_3 , атом висмута октаэдрически координирован кислородом, видимо здесь у него отсутствует стереоактивная неподеленная электронная пара; барий имеет девятёрную координацию кислородом, причем Ba сильно сдвинут из геометрического центра этого полиэдра. Соединение плавится при 818 °C.

$\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$. Соединение обнаружено в [41,42], плавится конгруэнтно при 807 °C. Нашей группой расшифрована кристаллическая структура этого соединения на монокристаллах, предоставленных А.В. Егорышевой; согласно структурным данным, формулой соединения является $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ (см. главы 3 и 7). Нами впервые синтезирован однофазный образец этого сложного соединения и изучено термическое поведение.

BaBi₂B₂O₇. Соединение впервые обнаружено в [46] путем кристаллизации из стекла, впоследствии была определена его кристаллическая структура, которая предварительно представлена в [47]. Соединение плавится при 725 °С, оно изоструктурно боратам MBi₂B₂O₇, M = Ca, Sr, образовано изолированными треугольниками BO₃, в структуре присутствует дополнительный атом кислорода, т. е. соединение является оксоборатом.

BaBi₁₀B₆O₂₅. Обнаружено в работе [45], получено также кристаллизацией из стекла, плавится инкогруэнтно при 690 °С, структура неизвестна, имеются лишь непроиндицированные порошковые рентгенодифракционные данные.

BaBi₈B₂O₁₆. Соединение получено в [46] кристаллизацией из стекла, плавится инконгруэнтно при 725 °С, структурные данные отсутствуют.

Ba₃BiB₃O₉. Структура не расшифрована, из работы [41] известно, что при 850 °С соединение проявляет полиморфный переход, а и при 885 °С распадается в твердом состоянии. В этой же работе приведены его порошковые рентгенодифракционные данные, авторы указывают их близость с аналогичными данными для Ba₃Ln(BO₃)₃, которое описывается в пр. гр. *P6₃cm*.

Семейство A₃RE₂(BO₃)₄. При попытке синтезировать Ba₃BiB₃O₉, нам удалось получить новый, предположительно метастабильный, борат Ba₃Bi₂(BO₃)₄ (см. главу 3). Согласно нашим структурным данным, он относится к известному семейству боратов A₃RE₂(BO₃)₄ с люминесцентными свойствами, где A = Ca, Sr, Ba и RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb [56]. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства Ca-содержащих соединений изучены в [57–60], Sr-содержащих соединений – в [61–66], а Ba-содержащих в [67–70]. Структура описывается в ромбической сингонии, причем Ca- и Ba-содержащие – в пр. гр. *Pnma*, а Sr-содержащие – в пр. гр. *Pc2₁n*.

1.2.2. BaO–Na₂O–B₂O₃

Трудности при получении нелинейно-оптического бората β-BaB₂O₄ связаны с высокотемпературным полиморфным переходом в centrosymmetric фазу. По этой причине смежные системы, подходящие для роста монокристаллов этого бората при более низких температурах, широко изучены. Более низкие температуры синтеза нужны также для экономии энергии и понижения себестоимости кристаллов. Соответствующие условия достигнуты в системе BaO–Na₂O–B₂O₃, тройные соединения в которой описаны ниже.

Двойная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Впервые система была исследована в [71], указано на наличие соединений NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaB_3O_5 , $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ с температурами плавления 966, 742, 766 и 866 °С. Позднее система была уточнена в [72], авторы обнаружили фазы Na_3BO_3 , $\text{Na}_{10}\text{B}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$, NaB_3O_5 , $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, NaB_5O_8 , $\text{NaB}_9\text{O}_{14}$ (рисунок 1.10). Позднее система уточнялась в [73] и в [74]. Характерно, что в последней работе был использован метод вибрационно-термического анализа. Согласно результатам определения кристаллической структуры [75], формула бората $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ была уточнена как $\text{Na}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$, что отражено на диаграмме фазовых равновесий системы [73].

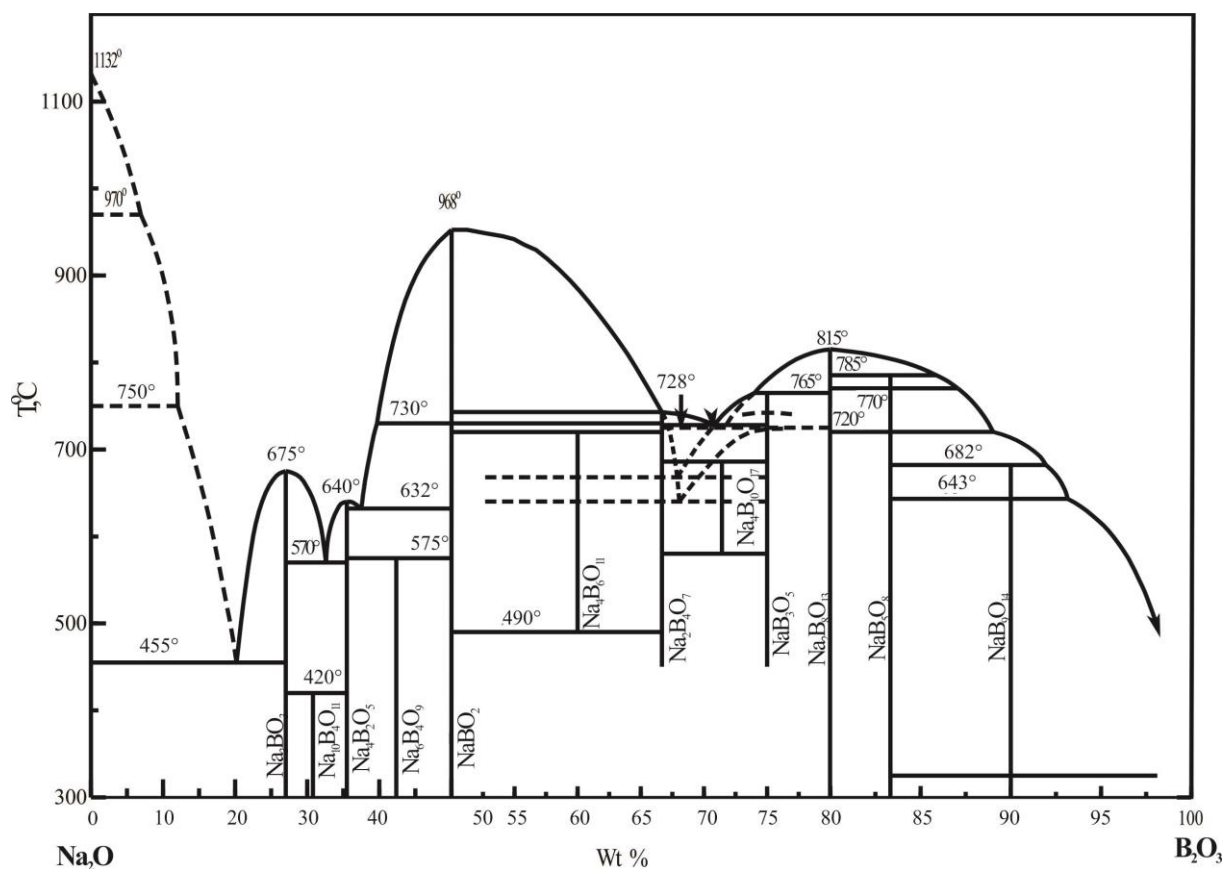


Рисунок 1.10. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ согласно данным [72].

Система $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. В этой системе известно несколько двойных боратов: BaNaBO_3 [76], $\text{BaNaB}_9\text{O}_{15}$ [77], $\text{Ba}_4\text{NaB}_3\text{O}_9$ [78], BaNaB_5O_9 [79]. Интерес к этой системе связан в первую очередь с возможностью выращивания в ней кристаллов нелинейно-оптической низкотемпературной модификации метабората бария BaB_2O_4 . Как отмечалось, главной трудностью получения кристаллов является наличие высокотемпературной модификации, которая может быть получена из расплава стехиометрического состава (в связи с высокими температурами плавления). Добавка оксида натрия понижает температуру плавления, и, тем самым делает возможным получение из расплава низкотемпературной модификации.

Выращивание монокристаллов β -BaB₂O₄ в этой системе исследовалось в [80], кроме того, кристаллообразование β -BaB₂O₄ в системе BaB₂O₄-Na₂O·BaB₂O₄ также изучалось в работе [81]. Ниже приведены структурные характеристики некоторых соединений системы BaO-N₂O-B₂O₃.

NaBaBO₃. Описывается в моноклинной сингонии, пр. гр. *C2/m* [76]. Основу структуры составляют изолированные параллельные друг другу треугольники BO₃. В пространстве между этими треугольниками располагаются атомы натрия и бария. Для натрия характерна октаэдрическая координация кислородом с длинами связей 2.36–2.54 Å, для бария – восьмерная координация с разбросом длин связей 2.76–3.01 Å. При температуре 1270 °С соединение плавится [80].

NaBa₄(BO₃)₃. Кубическая сингония, пр. гр. *Ia-3d* [78]. Структура образована изолированными треугольниками BO₃, в пространстве между которыми находятся атомы Ba и Na. Натрий имеет октаэдрическую координацию с длинами связи 2.34 Å, барий – октаэдрическую координацию со связями 2.73 Å и восьмерную с разбросом связей 2.62–2.93 Å. Это соединение конгруэнтно плавится при 1260 °С.

BaNaB₉O₁₅. Кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. *R3c* [77]. Структура представляет собой каркас из триборатных групп, которые состоят из двух треугольников BO₃ и одного тетраэдра BO₄; все атомы кислорода являются мостиковыми между этими двумя структурными единицами. Атом Na здесь имеет октаэдрическую координацию с длинами связей 2.29–2.49 Å; атом Ba – девятёрную координацию с разбросом связей 2.83–2.96 Å.

С целью стабилизации условий выращивания монокристаллов β -BaB₂O₄ группой профессора А.Е. Коха были изучены системы RE₂O₃-BaO-Na₂O-B₂O₃, где RE = Sc, Y. В системах Na₂B₂O₄-REBO₃-BaB₂O₄ при кристаллизации из расплава были обнаружены светлые пластинчатые кристаллы. В работе [82] выполнена расшифровка структур соответствующих соединений, их формула была установлена как YBaNa(BO₃)₂ и ScBaNa(BO₃)₂. Нашей группой изучено термическое поведение этих соединений, результаты которого представлены в настоящей работе, соответственно описание кристаллических структур этих соединений дано в главе 6.

1.2.3. SrO-SiO₂-B₂O₃

Система SiO₂-B₂O₃. В системе SiO₂-B₂O₃ соединений не известно, система характеризуется одной точкой эвтектики при 434 °С. Эта система впервые была исследована в [83], а также уточнена в [84], последняя версия системы приведена на рисунке 1.11.

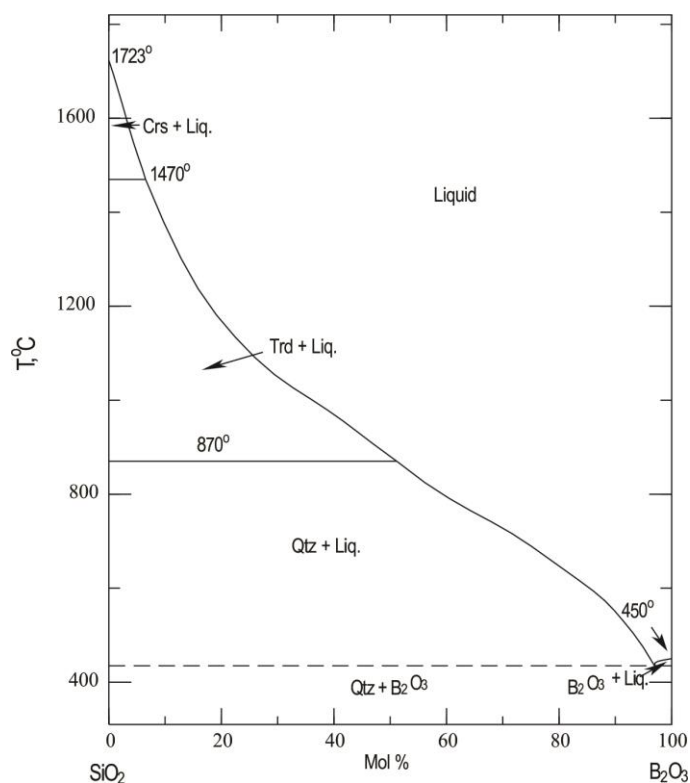


Рисунок 1.11. Система SiO_2 - B_2O_3 согласно данным работы [84].

Система SrO - B_2O_3 . Впервые эта система была исследована в [85], согласно данным этой работы в ней находятся бораты стронция $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, SrB_2O_4 , SrB_4O_7 , $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ (рисунок 1.12). Позднее система уточнялась в работе [86], в области с содержанием SrO 16.7–43.0 % было установлено существование еще двух боратов стронция – $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ и $\text{SrB}_{10}\text{O}_{16}$, метастабильной модификации SrB_4O_7 , а также $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ и твердых растворов на его основе. Система представляет интерес в связи с люминесцентными свойствами находящихся в ней соединений, допированных редкими землями, в частности, люминесцентные свойства допированного разными элементами $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ доложены в [87–89].

Система SrO - SiO_2 - B_2O_3 . Боросиликаты стронция представляют существенный интерес для создания люминесцентных материалов. Фазовое разделение стекол в этой системе изучено в [90], а субсолидусные соотношения исследованы методом твердофазных реакций в [91] (рисунок 1.13), там же обнаружены тройные соединения $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{SrO} : \text{B}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$) и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($3\text{SrO} : 1\text{B}_2\text{O}_3 : 1\text{SiO}_2$). Впоследствии стеклообразование в ней изучали в [92,93], физические свойства стекол этой системы – в [94–96]. Как и система SrO - B_2O_3 , эта система представляет интерес для создания на основе соединений, находящихся в ней, люминесцентных материалов. Люминесцентные свойства допированных $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ доложены в [97], а $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – в [98].

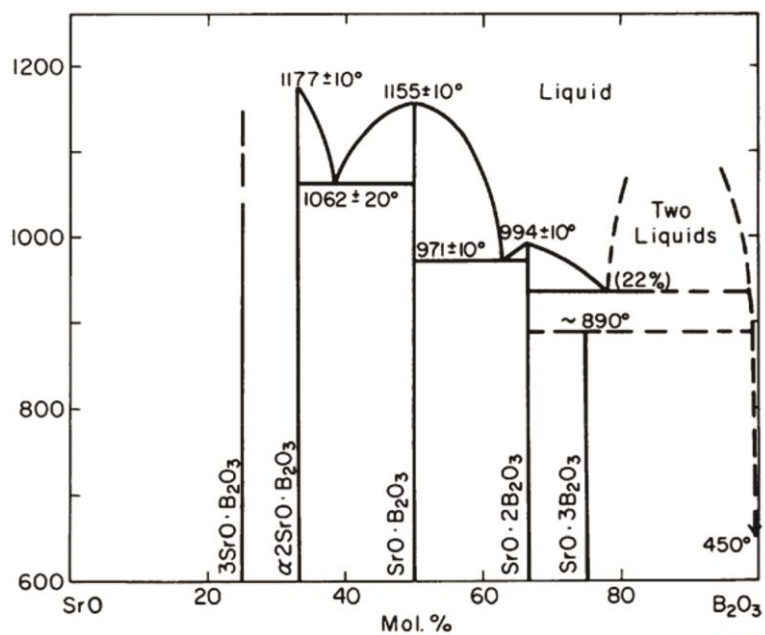


Рисунок 1.12. Система SrO–B₂O₃ согласно [85].

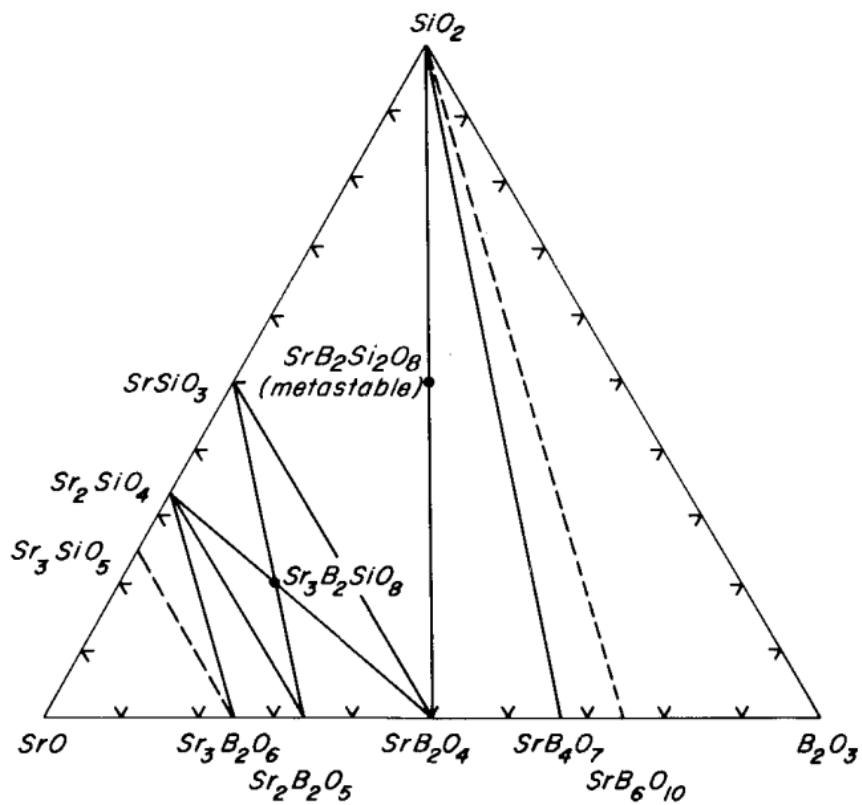


Рисунок 1.13. Субсолидусные фазовые равновесия в системе SrO–B₂O₃–SiO₂. Согласно [91].

SrB₂Si₂O₈. Структура SrB₂Si₂O₈ определена в [99], впоследствии это соединение было обнаружено в природе – минерал пековит [100]. Это каркасный боросиликат, структура образована тетраэдрами BO₄ и SiO₄, которые, чередуясь друг с другом (в отсутствии соединений тетраэдров Si–Si или B–B через вершины), образуют восьмерные и четверные кольца (рисунок 1.14).

Sr₃B₂SiO₈. Кристаллическая структура Sr₃B₂SiO₈ определена в [101]. В структуре этого боросилката треугольники BO₃ и тетраэдры SiO₄ разупорядочены (рисунок 1.15), основой структуры являются боросиликатные псевдоцепочки. образуется лишь выше 900 °С.

Известна также кристаллическая структура Sr₄B₂SiO₉ [102] со стехиометрией 4 : 1 : 1, которая близка структуре Sr₃B₂SiO₈. Оба боросилката ромбические, образованы псевдоцепочками из связанных по вершинам разупорядоченных боросиликатных полиэдров. Близкий им боросиликат Ca₃B₂SiO₈ [103] имеет аналогичную структуру. Согласно [101] структура Sr₃B₂SiO₈ во многом подобна борату Sr₂B₂O₅ [104,105], структура которого образована изолированными диборатными группами B₂O₅. Там же впервые были получены твердые растворы в ряду Sr₂B₂O₅–Sr₃B₂SiO₈, впоследствии фазообразование, плавление и область несмесиности этих твердых растворов было изучено в [106]. В настоящей работе мы определили кристаллическую структуру этих твердых растворов, которая оказалась несоразмерно-модулированной (см. главу 6).

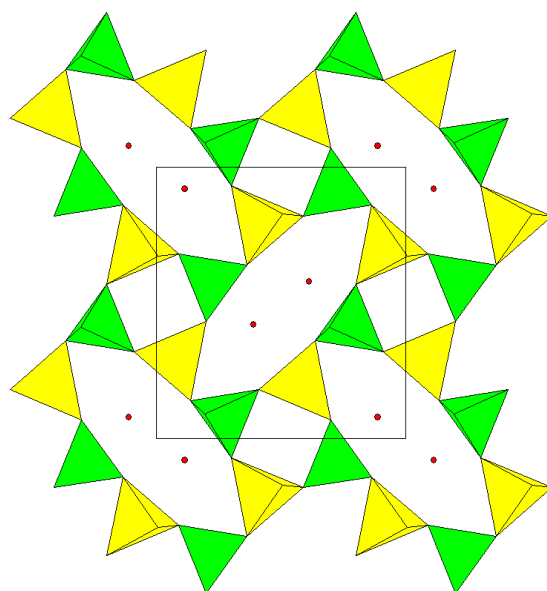


Рисунок 1.14. Кристаллическая структура SrB₂Si₂O₈ [99]. Желтым цветом показаны тетраэдры SiO₄, зеленым – BO₄.

1.3. Термическое расширение боратов Ba, Bi и боросиликатов Sr

В работах [4,10] выполнен обзор работ по анизотропии и объемному термическому расширению боратов и боросиликатов щелочных и аммония, щелочноземельных, висмута и редкоземельных металлов и выявлены общие закономерности их термического поведения. В [4] из 50 изученных боратов, только пятую часть составили бораты щелочноземельных, висмута и редкоземельных металлов, боросиликаты (7 соединений), за исключением одного, относились к

соединениям щелочных металлов. В обзоре [10] из 75 изученных боратов доля боратов щелочноземельных, висмута и редкоземельных металлов возросла до трети (26 боратов), причем термическое расширение некоторых из них определено автором настоящей работы.

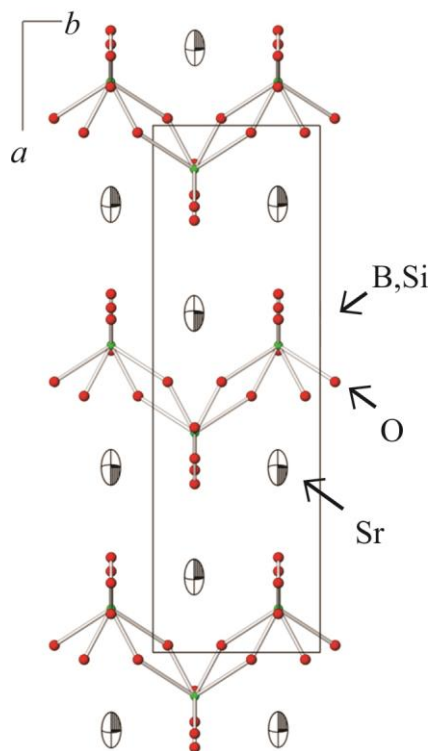


Рисунок 1.15. Структура $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Рисунок взят из работы [101].

1.3.1. Бораты бария

BaB_2O_4 . Тепловое расширение низкотемпературной модификации β - BaB_2O_4 изучено в [107]. Структура, как уже говорилось выше, образована триборатными группами B_3O_6 из трех треугольников BO_3 . Эти группы расположены перпендикулярно оси c , между ними расположены в восьмерной и семерной координациях атомы бария. Тепловое расширение анизотропно (рисунок 1.16), вдоль оси c оно максимально, $\alpha_c = 45 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, вдоль оси a оно минимально, $\alpha_a = 3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Тепловое расширение высокотемпературной модификации α - BaB_2O_4 исследовано в [108]. Как и низкотемпературная модификация, структура образована триборатными группами B_3O_6 , которые перпендикулярны оси c . Соответственно расширение в плоскости групп минимально ($\alpha_a = 3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), а по нормали к ним максимально ($\alpha_c = 28 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

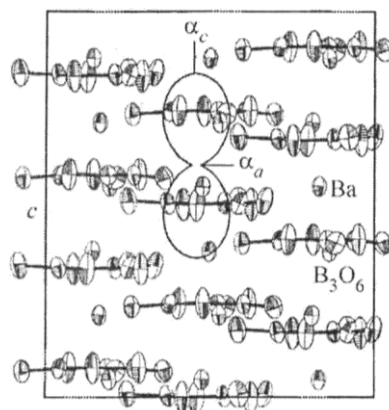


Рисунок 1.16. Термическое расширение β -BaB₂O₄. Корреляция между фигурой тензора термического расширения и проекцией кристаллической структуры на плоскость ac . Рисунок из [107].

BaB₄O₇. Структура образована каркасом из пентаборатных и триборатных групп. Тепловое расширение этого моноклинного соединения исследовано в [107], оно резко анизотропно, что связано со сдвиговыми деформациями структуры: $\alpha_{11} = 23$, $\alpha_{22} = -12$, $\alpha_{33} = 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (рисунок 1.17). Анизотропия коррелирует с ориентировкой пентаборатных групп: вдоль их оси оно минимально, а в плоскости, перпендикулярной оси максимально.

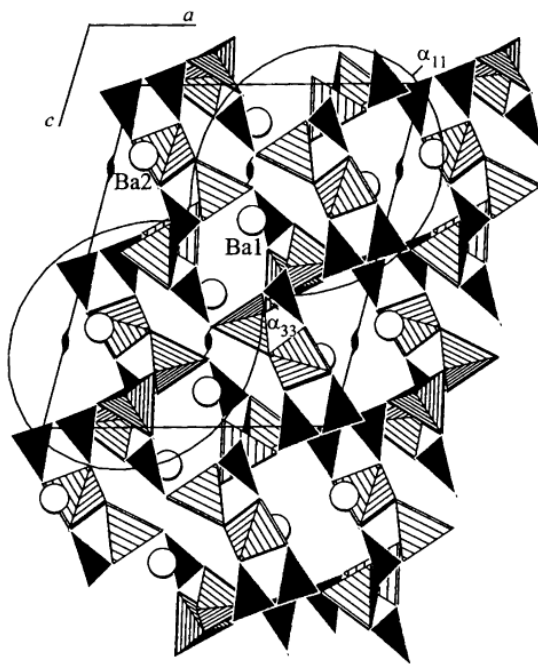


Рисунок 1.17. Термическое расширение BaB₄O₇. Корреляция между фигурой тензора термического расширения и проекцией кристаллической структуры на плоскость ac . Рисунок из [4].

1.3.2. Бораты висмута

Bi₂₄B₂O₃₉. Тепловое расширение исследовано в [108]. Основу структуры составляют тетраэдры BiO₄, которые образуют каркас. В пространстве между ними располагаются тетраэдры BO₄, испытывающие дефицит кислорода; величина коэффициента термического расширения, $\alpha_a = 17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [4]. Поверхность тензора теплового расширения, согласно сингонии кристалла (кубической), является сферой, а расширение изотропно.

Bi₄B₂O₉. Термическое расширение исследовано в [109]. Анализировали кристаллическую структуру при разных температурах по монокристалльным рентгенодифракционным данным. Величины осей тензора теплового расширения следующие $\alpha_{11} = 20$, $\alpha_{22} = 15$, $\alpha_{33} = 6$, $\alpha_V = 41 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (рисунок 1.8). Так как соединение является оксоборатом, тепловое расширение определяется расширением Bi–O полиэдров, что показано в [109] сопоставлением объемного теплового расширения соединения с объемным расширением полиэдров.

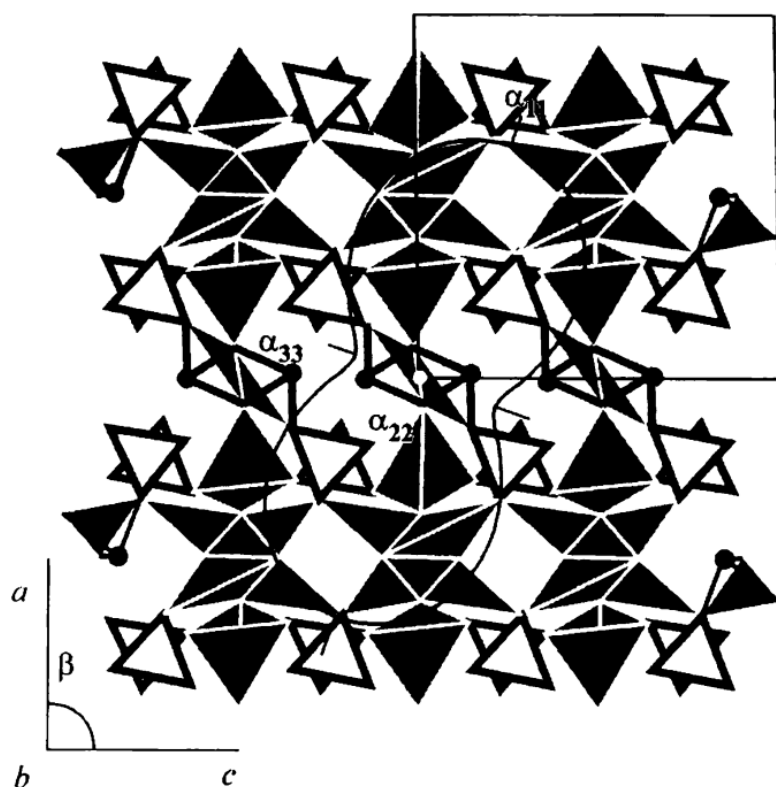


Рисунок 1.18. Кристаллическая структура Bi₄B₂O₉ в сопоставлении с тензором термического расширения. Черным цветом показаны группы BiO₃ и BiO₄, белым – треугольники BO₃. Рисунок из [4].

Bi₃B₅O₁₂. Тепловое расширение анизотропно [35]: $\alpha_a = 12$, $\alpha_b = 12$, $\alpha_c = 3$ (ромбическая сингония). Соединение также является оксоборатом, один из атомов кислорода не принадлежит атомам бора, а связан с атомами висмута. Структура образована изолированными пентаборатными группами B₅O₁₁ из двух тетраэдров и трех треугольников, оси групп параллельны оси *c*, вдоль которой расширение минимально, а перпендикулярно ей (в плоскости *ab*) оно максимально.

BiB₃O₆. Тепловое расширение нелинейно-оптической модификации α -BiB₃O₆ исследовано в [110,111]. Тепловое расширение резко анизотропно: $\alpha_{11} = -28$, $\alpha_{22} = 54$, $\alpha_{33} = 10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Как говорилось выше, структура образована восьмерными кольцами из связанных по вершинам четырех тетраэдров BO₄ и четырех треугольников BO₃. Резкая анизотропия теплового расширения связана с деформацией этих колец, как было показано в [4,111] по изменениям углов между борокислородными полиэдрами в этих группах.

α -Bi₂B₈O₁₅. Тепловое расширение резко анизотропно: $\alpha_{11} = 2$, $\alpha_{22} = 38$, $\alpha_{33} = 1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; причиной резкой анизотропии являются шарнирные деформации слоев из связанных по вершинам триборатных групп B₃O₆, треугольников BO₃ и тетраэдров BO₄.

1.3.3. Бораты Ba и Bi, боросиликаты стронция

BaBi₂B₄O₁₀. Тепловое расширение резко анизотропно: $\alpha_{11} = 13$, $\alpha_{22} = 11$, $\alpha_{33} = 1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [55]. Причиной подобной анизотропии являются шарнирные деформации, ячейки шарнира – четырехугольники из двух атомов висмута и двух атомов кислорода. Сопоставление тензора термического расширения со структурой позволило описать соединение как «борат-висмутат» в связи с тем влиянием, которое жесткие связи Bi–O оказывают на тепловое расширение.

BaBi₂B₂O₇. В структуре этого бората катионы Ba и Bi статистически разупорядочены по общим системам позиций [47]. Тепловое расширение анизотропно: по нормали к плоскости треугольников оно максимально ($\alpha_c = 20 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), а в их плоскости – минимально ($\alpha_a = 6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Sr₃B₂SiO₈. Тепловое расширение этого боросиликата исследовано в [101]. Оно резко анизотропно: $\alpha_a = -1.3$, $\alpha_b = 23.5$, $\alpha_c = 13.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, анизотропия расширения коррелирует с кристаллической структурой: в направлении боросиликатных псевдоцепочек расширение усиливается, что связано с шарнирным механизмом – при распрямлении цепочек в их направлении расширение большое, а по нормали к ним оно минимально, вплоть до отрицательного в плоскости, перпендикулярной этим цепочкам.

$MB_2Si_2O_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Тепловое расширение этих боросиликатов исследовано в [112]. Структура образована каркасом из тетраэдров BO_4 и SiO_4 . Расширение слабо анизотропно: $\alpha_a = 6$, $\alpha_b = 4$, $\alpha_c = 6$ (Ca), $\alpha_a = 6$, $\alpha_b = 6$, $\alpha_c = 3$ (Sr), $\alpha_a = 16$, $\alpha_b = 5$, $\alpha_c = 5$ (Ba). В работе показано наличие шарнирных деформаций в структуре, которые, нивелируя друг друга, не оказывают значительного влияния на общую анизотропию расширения. Показано также, что с увеличением радиуса катиона расширение становится более интенсивным, что связано с уменьшением прочностей связей в структуре.

1.3.4. Закономерности теплового расширения боратов

Основные закономерности теплового расширения боратов в зависимости от свойств катионов выявлены в работах [4,10] и кратко изложены ниже. На примере боратов одновалентных (щелочных и аммония), двухвалентных (щелочноземельных), трехвалентных (редкоземельных и Bi) металлов, определены следующие закономерности. Показано, что объемное тепловое расширение слабо зависит от соотношения количества металла к количеству бора (M/B) в каждой группе. От этого соотношения зависит количество борокислородных единиц и степень их полимеризации в структуре. Это определяет характер анизотропии теплового расширения.

Среднее объемное тепловое расширение ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) боратов Li – 47, Na – 51, K – 48, Rb – 61, Cs – 78, NH_4 -боратов – 78, Ca – 46, Sr – 43, Ba – 30, RE – 39, Bi^{3+} – 39 (рисунок 1.19). Основной закономерностью является то, что с увеличением радиуса катиона, тепловое расширение возрастает, что хорошо видно для одновалентных металлов, равно как и с уменьшением заряда катиона; такая закономерность обусловлена ослаблением химических связей.

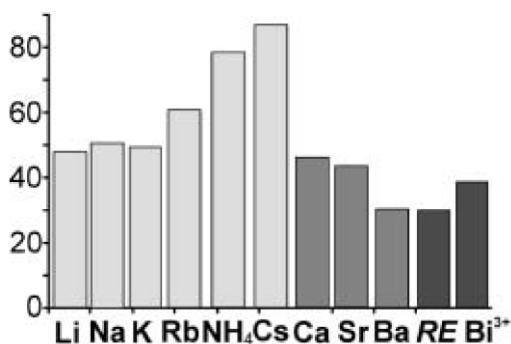


Рисунок 1.19. Объемное тепловое расширение ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) боратов одно-, двух- и трехвалентных металлов. Рисунок из [10].

1.4. Несоразмерно-модулированные структуры

В главе 6 представлены результаты исследования кристаллических структур несоразмерно-модулированных боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. Модулированные фазы изучаются на протяжении последних 30–40 лет. Методы определения и уточнения подобных структур основаны на методах классического рентгеноструктурного анализа, однако более сложны и трудоемки, что связано с большим чем три числом измерений (от четырех до шести).

Одно из первых наблюдений несоразмерно-модулированных фаз сделано еще в дорентгеновский период развития кристаллографии при гониометрическом исследовании минерала калаверита $\text{Au}_{1-p}\text{Ag}_p\text{Te}_2$ [113] (рисунок 1.20). При измерении ориентировки граней авторам не удалось проиндцировать их тремя целыми числами (рисунок 1.21) и был сделан неоднозначный на то время вывод, что грани этого минерала в принципе не могут быть проиндцированы тремя целыми числами. Позднее в работах [114] на основании большого экспериментального материала был сделан аналогичный вывод: авторы пытались рассмотреть кристалл калаверита разными способами, в том числе как сложный двойник, однако единственная возможность проиндцировать грани было использование физически нереально больших целых чисел. Сделанный авторами вывод был аналогичен, но сформулирован в более громкой форме – в случае кристалла калаверита закон рациональных индексов не действует. Позднее было установлено, что рентгендифракционная картина этого минерала содержит дополнительные рефлексы, которые соответствуют непроиндцированным граням. Впоследствии было показано, структура калаверита является несоразмерно-модулированной, а грани кристалла были успешно проиндцированы с использованием четырех индексов $hk\ell m$ в [115].

Наблюдения дополнительных рефлексов на рентгендифракционных картинах минералов и синтетических соединений все чаще встречались в публикациях первой половины и в начале второй половины XX века. В принципе уже тогда было ясно, что причина их появления связана с периодическими изменениями кристаллической структуры, период которых в некоторое нецелое (иррациональное) число раз превосходит период элементарной ячейки, т.е. несоразмерен ее периоду. Подход к работе с подобными структурами был создан Де Вольфом в [117] – было показано, что подобные кристаллы могут быть описаны как периодичные в $(3+d)$ -мерном пространстве. В связи с этим, индцирование рефлексов на рентгендифракционной картине может быть выполнено с использованием 4, 5 или 6 рефлексов.

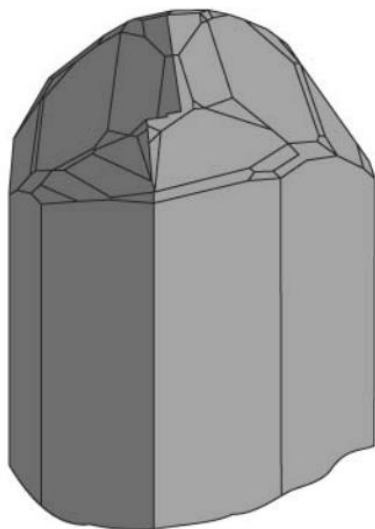


Рисунок 1.20. Кристалл калаверита $\text{Au}_{1-p}\text{Ag}_p\text{Te}_2$ из [116].

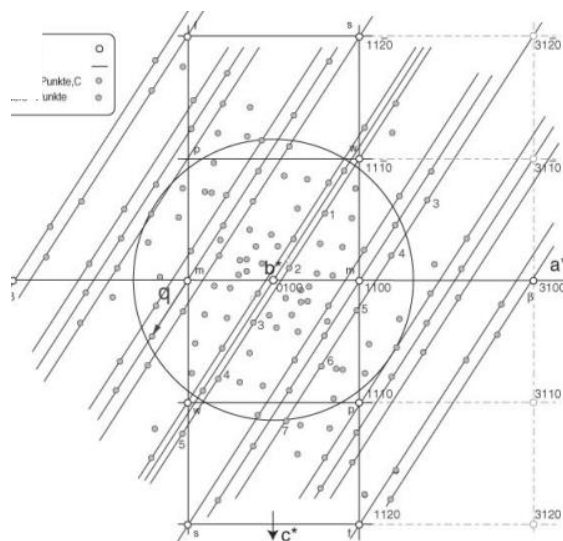


Рисунок 1.21. Гномостереографическая проекция граней кристалла калаверита $\text{Au}_{1-p}\text{Ag}_p\text{Te}_2$ из [116].

Первым соединением, структура которого была описана в $(3+d)$ мерном пространстве была модификация $\gamma\text{-NaCO}_3$ [118,119]. С использованием фотопластинок в ходе длительной выдержки монокристалла (48 часов) были зафиксированы сателлиты первого, второго и третьего порядка (рисунок 1.22). Недавно структура $\gamma\text{-NaCO}_3$ была вновь уточнена по данным монокристалльного рентгendifракционного эксперимента, выполненного с использованием CCD-детектора [120].

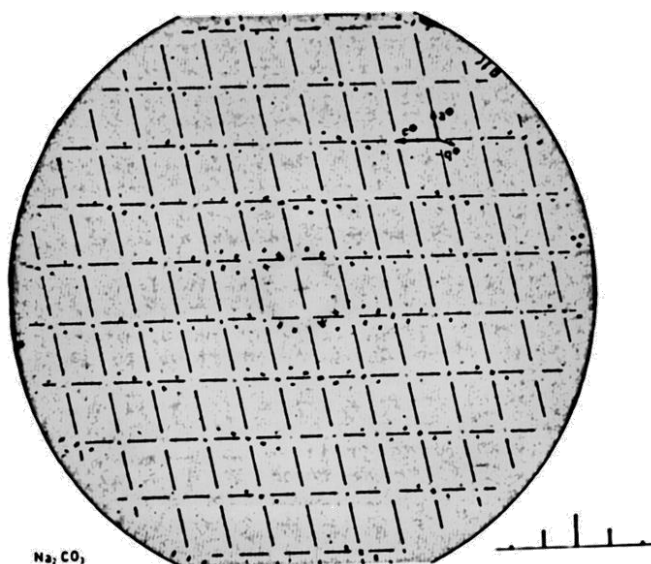


Рисунок 1.22. Дифракционная картина $\gamma\text{-NaCO}_3$. Эксперимент выполнен с использованием фотопластинок, время экспозиции – 48 часов. Рисунок из [119].

Для описания дифракции на таких кристаллах были получены выражения структурных факторов, а использование многомерного подхода позволило применять к подобным структурам методы классической кристаллографии – определять их прямыми методами, выполнять прямое и обратное преобразование Фурье и т.д. Этот подход сделал возможным уточнение кристаллических структур, были уточнены несоразмерно-модулированные структуры γ - NaCO_3 , многих минералов – таких как плагиоклазы с номерами 25–75, фельдшпатоиды (мелилит, лазурит и т.д), многие оксиды, сульфиды. Сейчас несоразмерно-модулированные структуры встречены практически во всех классах соединений. В связи с трудностями при работе с такими фазами, уточнено лишь порядка 150 структур – информация о них содержится в международной базе несоразмерно-модулированных структур Bilbao. Во многом прогресс при уточнении несоразмерно-модулированных структур связан с разработкой программного обеспечения, позволяющего проводить их уточнение – таких как Remos, Premos и, особенно, Jana2006 [121]. В настоящей работе использован последний из названных программный комплекс.

Главной особенностью структуры несоразмерно-модулированных фаз являются периодические изменения их кристаллической структуры с периодом, несоразмерным периоду элементарной ячейки. Это может быть связано с модуляцией координат атомов, их заселенности, параметров тепловых смещений атомов. Модулировать могут быть также магнитные моменты атомов.

Выделяют несколько причин формирования таких фаз. Наиболее часто это происходит при полиморфных переходах, близких ко второму роду, при котором симметрия меняется по принципу «группа-подгруппа». Такие переходы в англоязычной литературе называются «lock-in phase transition». К примеру, когда при нагревании исчезновение сверхструктурных рефлексов происходит не сразу, а с образованием промежуточной несоразмерно-модулированной модификации. Анализируя обратное пространство структуры этой модификации, можно видеть, что сателлиты в ней смещены из рациональных в иррациональные положения, поэтому проиндцировать тремя целыми числами дифракционную картину нельзя.

Другой возможной причиной называются т.н. «конкурирующие взаимодействия» в структуре, приводящие к структурным напряжениям, различия взаимодействий в первой и вторых координационных сферах [122], а также возможность упорядочения вакансий или флуктуаций химического состава в нестехиометрических соединениях и твердых растворах (как, например, в плагиоклазах).

Насколько нам известно, описано лишь три бората с модулированными структурами (за исключением некоторых с двух- трехкратной сверхструктурой) [123–125], среди боросиликатов модулированные структуры пока не встречены. В настоящей работе представлены результаты

нашего исследования несоразмерно-модулированной структуры и термического расширения твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$.

1.5. Постановка задачи

Проведенный обзор показывает, что, несмотря на довольно большое количество работ, посвященных исследованию боратов и боросиликатов щелочноземельных металлов и висмута, о некоторых из них, главным образом – тройных и более сложных боратах, известно довольно мало. В частности, в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ имеются указания на существование боратов $\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$, $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$, $\text{BaBi}_8\text{B}_2\text{O}_{16}$, однако сведения об их кристаллических структурах и термическом поведении отсутствуют. Несмотря на значительное число публикаций, посвященных исследованию BaBiBO_4 , сведения о его структуре весьма противоречивы, о его термическом поведении почти ничего не известно. В системе $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4-\text{REBO}_3-\text{BaB}_2\text{O}_4$ есть структурные данные о соединениях $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$, однако их термическое поведение не изучалось. Несмотря на большое число публикаций, посвященных люминесцентным свойствам допированных соединений в тройной системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, структурные данные о твердых растворах на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ до настоящей работы отсутствовали (упоминались лишь параметры элементарной ячейки), в то время как наличие твердых растворов дает исследователю возможность варьировать свойства материала. Настоящая работа призвана восполнить эти и некоторые другие пробелы в кристаллохимии Ba, Sr-содержащих боратов и боросиликатов, а также пополнить высокотемпературную кристаллохимию боратов новыми данными.

Глава 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе описан использованный в работе комплекс экспериментальных методов синтеза (твёрдофазный, кристаллизация из расплава, термообработка образцов) и исследований – главным образом, порошковая дифрактометрия, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, порошковая терморентгенография, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ).

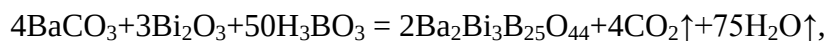
Поликристаллические образцы $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ и BaBiVO_4 и монокристаллы $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ синтезированы в Лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН. Монокристаллы BaBiVO_4 и $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ выращены и переданы нам проф. А.В. Егорышевой, монокристаллы $\text{YBaNa}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ – группой проф. А.Е. Коха (Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск), поли- и монокристаллические образцы твёрдых растворов боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.52, 0.78$ синтезированы О.Л. Белоусовой в Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН.

Рентгендифракционные измерения выполнялись в ресурсном центре СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования», рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии СПбГУ и в Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН. Комплексный термический анализ проводился в Российском центре коллективного пользования по исследованию наночастиц, наноструктур, нанокомпозитов ИХС РАН и в ресурсном центре СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования». Диэлектрические измерения выполнялись в Физико-техническом институте РАН.

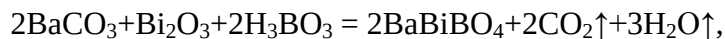
2.1. Методы синтеза образцов

Автором выполнен синтез боратов BaBiVO_4 , $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ по керамической методике. В результате термообработки при разных температурах было получено свыше 100 образцов и выращены мелкие монокристаллы методом кристаллизации из расплава.

Твёрдофазный синтез. Для выполнения твёрдофазного синтеза боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, BaBiVO_4 готовили шихту из реактивов BaCO_3 (ОСЧ), Bi_2O_3 (ОСЧ) и H_3BO_3 (ХЧ). Массы навесок рассчитывали согласно уравнениям реакций:



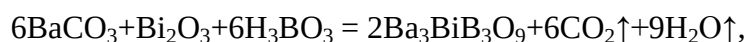
(12.5 мол. % BaO, 9.5 мол. % Bi₂O₃, 78.0 мол. % B₂O₃)



(50 мол. % BaO, 25 мол. % Bi₂O₃, 25 мол. % B₂O₃)



(50.0 мол. % BaO, 16.7 мол. % Bi₂O₃, 33.3 мол. % B₂O₃)



(60 мол. % BaO, 10 мол. % Bi₂O₃, 30 мол. % B₂O₃).

Оксид висмута предварительно просушивался при 400 °С в течение 2 часов, карбонат бария – при 800 °С в течении 3 часов. Шихта растиралась в агатовой ступке вручную в течении 1 часа, затем помещалась в печь в промытом в кислоте платиновом тигле (тигель был открыт, синтез проводился при атмосферном давлении, в атмосфере воздуха). В связи с декарбонизацией BaCO₃ и дегидратацией H₃BO₃, из-за выделения летучих компонентов, нередко происходило «вскипание» пробы – она значительно увеличивалась в объеме, становясь при этом более пористой.

После декарбонизации и дегидратации проба вновь тщательно перетиралась в ступке и затем под давлением около 300 кг/см² прессовалась в таблетки. Затем таблетки подвергали термообработке в широком интервале температур в платиновых или керамических тиглях. В ходе синтеза состав пробы контролировался методом рентгенофазового анализа. Условия синтеза конкретных фаз рассмотрены в соответствующих разделах последующих глав.

Метод кристаллизации из расплава. Этим методом автором были получены монокристаллы Ba₃Bi₂(BO₃)₄, пригодные для выполнения рентгеноструктурного эксперимента, впоследствии они были исследованы методом рентгеноструктурного анализа (см. главу 3). Поликристаллические образцы составов Ba₃Bi₂(BO₃)₄ и Ba₃BiB₃O₉ нагревали выше температуры плавления на 200 °С. Для получения кристаллов использовали разную скорость охлаждения – от 60 °С/мин до 0.2 °С/мин (кристаллы получали как охлаждением печи, так и с использованием контролируемой скорости охлаждения).

2.2. Методы исследований

2.2.1. Порошковая рентгеновская дифракция

В работе использовали преимущественно геометрию «на отражение» (дифрактометры Rigaku «MiniFlex II» и Bruker «D2 Phaser», ДРОН-3), в дифрактометре STOE STADI P использовали геометрию «на прохождение». Образцы $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и BaBiBO_4 , $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.52, 0.78$ исследованы на дифрактометрах Rigaku «MiniFlex II» и Bruker «D2 Phaser» (детекторы DTEX/ULTRA и Lynxeye соответственно); $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, $\text{YBaNa}(\text{BO}_3)_2$, $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ – исследовали на дифрактометрах STOE STADI P (изогнутый монохроматор на первичном пучке, PSD-детектор), ДРОН-3. Во всех измерениях использовали медный анод, преимущественно излучение $\text{CuK}_{\alpha 1+2}$; изогнутый монохроматор, которым оборудован дифрактометр STOE STADI P, позволяет разделить излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и $\text{CuK}_{\alpha 2}$ и использовать в эксперименте $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Эксперименты проводили при напряжении на рентгеновской трубке 40 кВ, токе 30мА, углах отражения 2θ порядка 3–60 ° с шагом 0.01–0.02 °. Управление экспериментом, включая сбор данных проводилось с использованием программного обеспечения дифрактометров.

Для проведения эксперимента образец тщательно перетирался, проба готовилась из спиртовой или гептановой суспензии. Для подготовки к выполнению терморентгеновских измерений необходимо точное измерение параметров элементарной ячейки, которое проводилось путем добавления в пробу внутреннего эталона (кремния или германия) в массовом отношении не более 1/3–1/2 массы пробы.

Обработка порошковых рентгendifракционных данных. Обработку дифрактограмм и фазовый анализ осуществляли в комплексах программ PDWIN, STOE, PDXL-II, Fullprof, UNITCELL, INDX.

Фазовый состав образца определяли с помощью базы порошковых рентгendifракционных данных ICDD [3], использовали поисковые системы PDWIN и PDXL, которые на основании количества совпадающих рефлексов и соотношения их интенсивностей определяли наиболее соответствующие соединения из базы данных. Дополнительно для сравнения использовали теоретические дифракционные картины, рассчитанные по структурным данным из базы ICSD [1].

Эталонирование выполняли путем сравнения экспериментальных рентгendifракционных рефлексов эталона (Si, Ge), добавленного в образец, с их стандартными данными (ICDD):

определялась поправочная зависимость, с использованием которой вводили поправки во все значения 2θ экспериментальных рефлексов изучаемой фазы.

Параметры элементарной ячейки определяли двумя способами – методом наименьших квадратов по проиндцированным рефлексам и методом Ритвельда. Вначале определяли углы дифракции по положению максимума $\text{CuK}\alpha_1$ -пика, затем приписывали рефлексам соответствующие индексы hkl и методом наименьших квадратов определяли параметры элементарной ячейки. Количество рефлексов не менее, чем в 5 раз превышало количество параметров. Индицирование проводили путем сравнения с данными о фазах из баз порошковых рентгенодифракционных данных ICDD и структурных данных ICSD.

Также параметры элементарной ячейки определяли методом Ритвельда с использованием программ Fullprof и RietToTensor. Структурные данные получены из базы структурных данных ICSD, фон аппроксимировали полиномиальной зависимостью, форму рефлекса аппроксимировали функцией Псевдо-Войгта.

Подготовка данных для представления в базу рентгенодифракционных данных ICDD. В ходе работы подготовлены порошковые рентгенодифракционные данные для международной базы данных ICDD (карточка # 00–061–10690). Указывались следующие данные о фазе:

- 1) характеристика экспериментальных рентгенодифракционных данных:
углы 2θ , межплоскостные расстояния, интенсивности (относительные и интегральные), индексы hkl
- 2) Некоторые структурные характеристики соединения:
сингония, параметры элементарной ячейки (с величинами погрешностей их определения), пространственная группа, число формульных единиц
- 3) Некоторые физико-химические сведения:
молекулярный вес, химическое название вещества, химическая формула, цвет вещества, корундовое число
- 4) Технические условия эксперимента:
тип излучения, длина волны излучения; тип монохроматора, начальный угол съемки, геометрия съемки, радиус гониометра дифрактометра, вещество-стандарт, которое также исследовалось на данном дифрактометре
- 5) Дополнительные сведения:
температура рентгеновского эксперимента, условия синтеза вещества (температура, давление, химическая реакция)
- 6) Файл дифракционной картины

Определение корундового числа проводили путем сравнения наиболее интенсивного рефлекса вещества с наиболее интенсивным рефлексом корунда при массовом соотношении корунда и вещества в образце 1:1; образец корунда предоставлялся в рамках гранта ICDD.

Подготовка данных проводилась с использованием специально созданной для этой цели программы DataQUACkER; для передачи в базу, данные сводились в формат .cif.

2.2.2. Метод порошковой терморентгенографии

Метод терморентгенографии позволяет определить температурные зависимости параметров элементарной ячейки, определить химические процессы, протекающие с ростом температуры, изучить фазовые переходы, включая полиморфные, разложение и образование соединений, дегидратацию и т. д.

Терморентгенографию проводили в Ресурсном центре РДМИ и в рентгеновской лаборатории кафедры Кристаллографии СПбГУ на дифрактометрах Rigaku Ultima IV и STOE STADI P; эксперименты на дифрактометре Rigaku Ultima IV осуществляла доцент М. Г. Кржижановская при участии автора работы; часть экспериментов на дифрактометре STOE STADI P осуществлял автор. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программных комплексов TetaToTensor [126], RietToTensor [127] и Powder 3D [128].

Высокотемпературное экспериментальное оборудование. Использованы оборудованные высокотемпературными приставками дифрактометры Rigaku Ultima IV (приставка Rigaku SHT-1500) и STOE STADI P (приставка B  chler HDK S1) с геометрией Брэгга–Брентано «на отражение». В качестве подложки использовали горизонтальную платиновую пластинку, контроль температуры осуществлялся платино–платинородиевой термопарой, нагревательный элемент расположен в кожухе камеры (Rigaku Ultima IV); в дифрактометре STOE STADI P нагревающим элементом является сам держатель образца. Верхний температурный предел проведения эксперимента 1200 °С (Rigaku Ultima IV) и 900 °С (STOE STADI P), шаг по температуре составлял 5–40 °С, средняя скорость нагревания варьировалась от 0.5 до 2 °С / мин.

Обработка данных порошковой терморентгенографии. При обработке данных терморентгенографии использовали методику, описанную в [14]. Предварительно исследуемый объект изучали методом порошковой дифрактометрии при комнатной температуре с внутренним эталоном для определения точных значений углов отражения 2θ . Независимо, для

выбора температурного режима, проводили исследование образца методами термического анализа (см. п. 2.2.3).

Сначала эксперимент выполняли при комнатной температуре. Путем сравнения с уже известными значениями положений 2θ рефлексов этого вещества, определялась поправка по стандарту, которую использовали при всех температурах эксперимента.

Качественный визуальный анализ полученных при разных температурах рентгенограмм проводили при помощи графического представления терморентгеновских результатов «TOP VIEW» (программные комплексы TetaToTensor, RietToTensor, Powder 3D, STOE). В таком случае имеется аналогия с записью дифракционных линий на фотопластинку, когда степень почернения (в нашем случае – цвет) соответствуют интенсивности линий; цветовое масштабирование проводили как в линейном, так и в логарифмическом масштабе.

Данные порошковой терморентгенографии обрабатывали с использованием программных комплексов ThetaToTensor и RietToTensor, созданных в Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН для обработки данных терморентгеновского эксперимента. Автор принимал участие в создании программного комплекса RietToTensor.

Программный комплекс ThetaToTensor выполняет обработку данных терморентгеновского эксперимента следующим образом. На первом этапе производится измерение всех углов дифракционных отражений 2θ . Положения рефлексов определяется с использованием программной опции построения диаграмм в осях 2θ – интенсивность или 2θ – температура (типа TopView) (рисунок 2.1). Форма рефлексов аппроксимируется функцией Псевдо-Войгта, при необходимости уточняется симметрия. После измерения углов отражений всех рефлексов при всех температурах, при необходимости, проводится калибровка данных значений 2θ с использованием данных эксперимента с внутренним эталоном (см. выше). Для этого в программу необходимо добавить данные о точных значениях углов отражения 2θ при комнатной температуре, а затем определить поправочную зависимость, которая затем автоматически будет введена во все измеренные значения рефлексов 2θ при всех температурах. После этого индицируются рефлексы при разных температурах исследования (см. выше). Затем определяются параметры элементарной ячейки методом наименьших квадратов при всех температурах исследования, по которым строятся температурные зависимости параметров элементарной ячейки. Далее выполняется полиномиальная аппроксимация этих зависимостей.

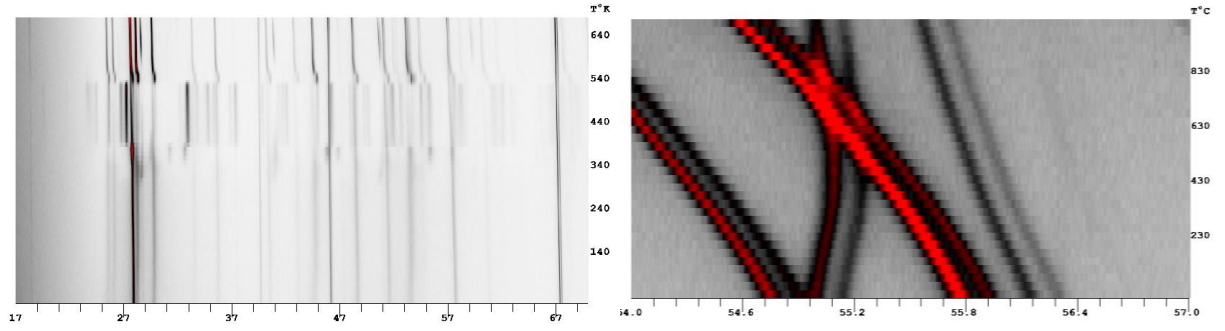


Рисунок 2.1. Визуализация данных терморентгенографического эксперимента в осях T – 2θ . Красным и черным цветом показаны рентгендифракционные максимумы. Слева показана полная картина эксперимента, справа – область, демонстрирующая анизотропное тепловое расширение.

Расчет коэффициентов тензора термического расширения проводится согласно формализму, описанному в [14,129]. Аппроксимация температурной зависимости параметров элементарной ячейки проводится полиномами первого, второго, реже – третьего порядка:

$$a = p_0 + p_1 \times T + p_2 \times T^2 + p_3 \times T^3,$$

где a – параметр элементарной ячейки a, b, c , углы α, β, γ . Расчет коэффициентов теплового расширения проводится решением системы уравнений

$$\alpha_{hkl} = \alpha_{11}x_{hkl}^2 + \alpha_{22}y_{hkl}^2 + \alpha_{33}z_{hkl}^2 + 2\alpha_{12}x_{hkl}y_{hkl} + 2\alpha_{23}y_{hkl}z_{hkl} + 2\alpha_{13}x_{hkl}z_{hkl} \quad (*)$$

где α_{hkl} – коэффициент теплового расширения в заданном направлении hkl , α_{ij} – коэффициенты тензора теплового расширения, а $x_{hkl}, y_{hkl}, z_{hkl}$ – матрица направляющих косинусов направления hkl . Значения $x_{hkl}, y_{hkl}, z_{hkl}$ рассчитываются согласно соотношениям:

$$x_{hkl} = \frac{h|a^*| + k|b^*| + l|c^*|\cos\beta^*}{|H_{hkl}|}$$

$$y_{hkl} = \frac{k|b^*|\sin^2\gamma^* + l|c^*|(\cos\alpha^* - \cos\gamma^*\cos\beta^*)}{\sin\gamma^*|H_{hkl}|}$$

$$z_{hkl} = \frac{l|c^*|\sin\alpha\sin\beta^*}{|H_{hkl}|}$$

Значение коэффициента теплового расширения α_{hkl} в направлении hkl определяется по известной формуле для коэффициента теплового расширения:

$$\alpha_{hkl} = \frac{d d_{hkl}}{d_{hkl} dT} = \frac{-d_{hkl}^2}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial a} \frac{da}{dT} + \frac{\partial f}{\partial b} \frac{db}{dT} + \frac{\partial f}{\partial c} \frac{dc}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \gamma} \frac{d\gamma}{dT} \right),$$

$$\text{где } d_{hkl}^{-2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hk \cos\gamma^*}{a^*b^*} + \frac{2kl \cos\alpha^*}{b^*c^*} + \frac{2hl \cos\beta^*}{a^*c^*}.$$

При определении матрицы коэффициентов теплового расширения a_{ij} составляется система из шести уравнений (*) для направлений $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[110]$, $[101]$, $[011]$. После определения матрицы коэффициентов теплового расширения, проводится построение фигуры коэффициентов термического расширения (рисунок 2.2).

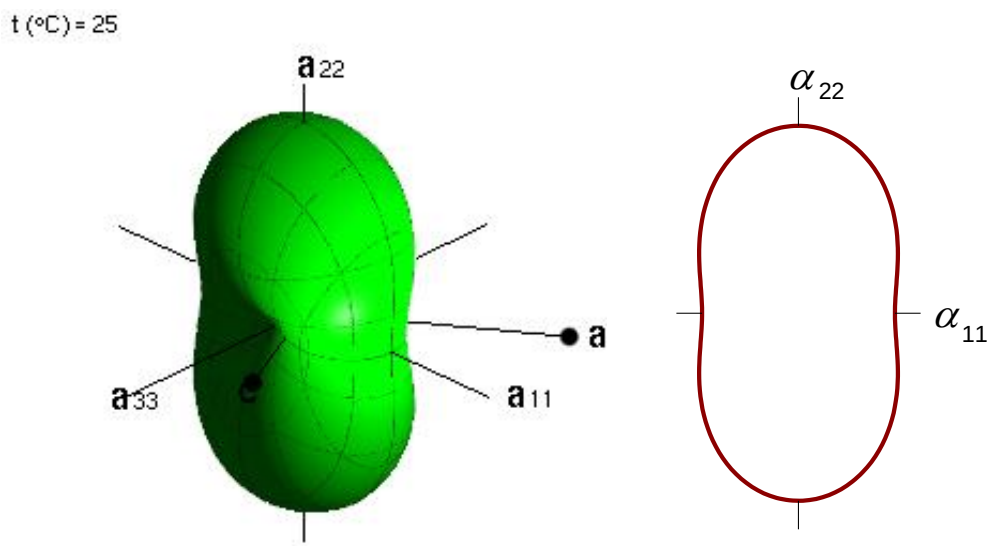


Рисунок 2.2. Фигура тензора теплового расширения (слева) и ее сечение в плоскости главных осей.

Программный комплекс *RietToTensor*, в создании которого автор принимал участие, также решает задачу определения коэффициентов теплового расширения по данным порошковой терморентгенографии. В этой программе параметры элементарной ячейки определяются методом Ритвельда (рисунок 2.3). При комнатной температуре проводили уточнение параметров элементарной ячейки, фон аппроксимировали полиномами 6–10 порядка, форму рефлексов – функцией Псевдо-Войгта, вводили поправку на асимметрию рефлексов. В случае многофазных образцов уточняли также количественный фазовый состав образца. Уточнение координат атомов и параметров их смещений проводили довольно редко – при этом тщательно проверяли кристаллохимическую разумность структурной модели. Место нуля уточняли лишь при комнатной температуре, при всех последующих температурах его принимали постоянным. Уточнение данных при повышенных температурах проводили так называемым методом последовательных уточнений – уточнение при каждой температуре выполняли с использованием стартовой модели, полученной при предыдущей температуре. По результатам уточнения получали температурные зависимости параметров элементарной ячейки, профильных параметров и R-факторов. Также в программе имеется возможность построения

температурных зависимостей координат атомов, их смещений и межатомных расстояний. Расчет коэффициентов теплового расширения проводили аналогично тому, как это описано для программного комплекса ThetaToTensor.

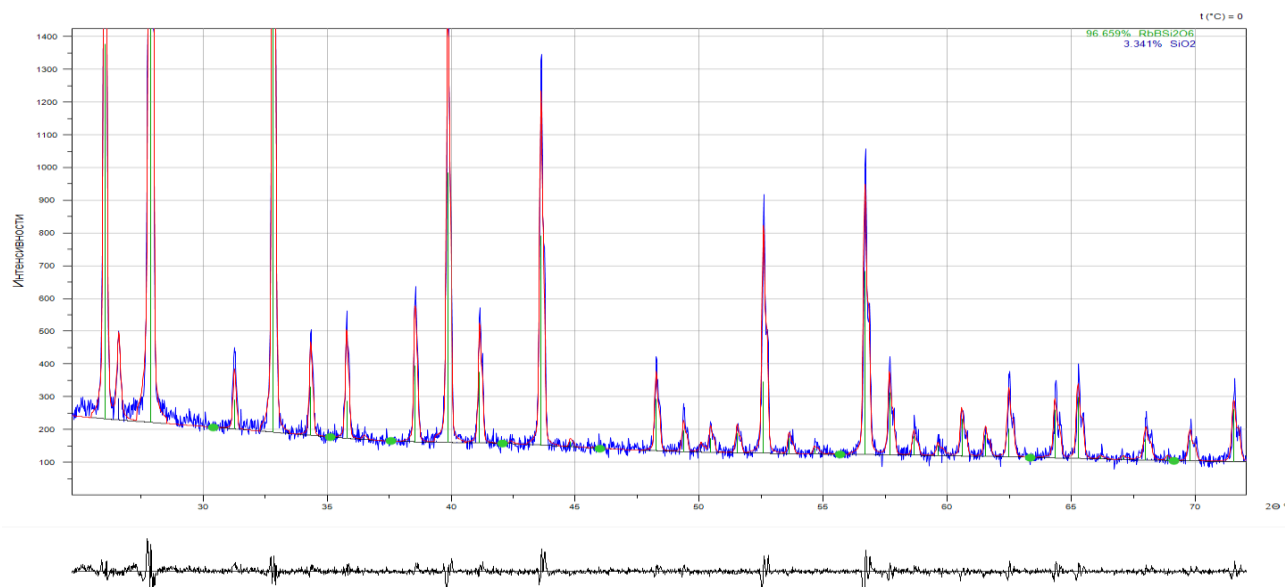


Рисунок 2.3. Экспериментальная рентгенограмма (показана синим цветом) и рентгенограмма, рассчитанная в ходе уточнения методом Ритвельда (показана красным цветом). Ниже показан разностный профиль.

2.2.3. Комплексный термический анализ

В ходе данной работы проводили комплексный термический анализ, включающий в себя дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ) (приборы STA 449 F3 Jupiter NETZSCH и STA 429 NETZSCH). Метод ДСК позволяет изучать тепловые эффекты, происходящие в образце и определять температуру их протекания. Методами термического анализа исследовали процессы плавления, ход химических реакций, фазовых переходов. Посредством ТГ измеряли изменение веса пробы с температурой, что позволяет определять природу тепловых эффектов, протекающих в образце: разложение пробы с образованием газовой фазы, плавление пробы с началом испарения вещества и т.д.

Для проведения термического анализа из пробы прессовали таблетку массой около 10–30 мг. Использовали как корундовые, так и платиновые тигли, температуру контролировали с использованием платино–платинородиевой термопары.

2.2.4. Монокристалльная дифрактометрия и рентгеноструктурный анализ

Монокристалльные рентгендифракционные эксперименты выполнены на дифрактометрах Xcalibur, Bruker Duo, Bruker Apex II, Stoe IPDS II. Кристаллы размером 0.1–0.2 мм отбирали под оптическим поляризационным микроскопом, их качество контролировалось в скрещенных николях. Кристалл наклеивали на стеклянную иголку и закрепляли на держателе. После закрепления держателя в дифрактометре, кристалл центрировался.

Далее выполнялся рентгендифракционный эксперимент с использованием излучения $\text{MoK}\alpha$ 0.71069 Å. Для измерения интенсивностей рефлексов использовался детектор CCD (Charge-Coupled Device) в дифрактометре Bruker, а также детектор типа Image Plate в дифрактометре STOE. В измеренные интенсивности вводились поправки на фон, поглощение, поляризацию и фактор Лоренца, после чего выполнялось усреднение массива интенсивностей. Для обработки экспериментальных массивов, введения поправок, создания *hkl*-массива использовались специализированные программные комплексы APEX II (Bruker), CrysAlis (Xcalibur) и X-AREA (STOE).

Решение и уточнение МНК кристаллических структур выполнялись в программных комплексах SHELX [130] и JANA2006 [121]. Структуры решались прямыми методами и методом изменения знака заряда («charge flipping»). Координаты атомов определяли с использованием разностных Фурье-карт электронной плотности, уточнение структурной модели выполняли методом наименьших квадратов. Спецификой обсуждаемых соединений является одновременное присутствие в структуре тяжелых (Ba, Bi) и легких (B, O) атомов, а также высокая степень беспорядка в расположении тяжелых атомов. Исходя из физической приемлемости получаемых результатов, выбирались разные варианты уточнения параметров смещений атомов – в изотропном или анизотропном приближении.

Обработку данных рентгеноструктурного эксперимента несоразмерно-модулированных кристаллов проводили с использованием программных комплексов X-AREA, APEX II и CrysAlis. Выполняли построение обратного пространства кристаллической структуры, измеренного в ходе эксперимента, и анализировали положение дополнительных рефлексов – сателлитов и то, как они связаны с главными брэгговскими рефлексами. Далее их индизировали с использованием как четырех индексов *hklm*, так и пяти индексов *hklmn* и измеряли их интенсивности. Обработку данных и уточнение кристаллической структуры проводили с использованием программы JANA2006. Выбор модели изложен в главе 6.

Глава 3. НОВЫЕ БОРАТЫ В СИСТЕМЕ BaO–Bi₂O₃–B₂O₃

В этой главе описаны новые бораты Ba₃Bi₂(BO₃)₄ и Ba₂Bi₃B₂₅O₄₄, которые были обнаружены и синтезированы нами в системе Bi₂O₃–BaO–B₂O₃ и изучены методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов. На триангуляции системы [41] эти соединения отсутствуют. Соединение Ba₃Bi₂(BO₃)₄ принадлежит структурному типу люминесцентных боратов A₃RE₂(BO₃)₄, где A = Ca, Sr, Ba и RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, в то время как структура Ba₂Bi₃B₂₅O₄₄ относится к новому структурному типу и содержит новый слоистый полианион. Их термическое расширение описано в главе 7.

3.1. Новый метастабильный борат с изолированными треугольниками Ba₃Bi₂(BO₃)₄

3.1.1. Синтез и фазообразование

Синтез. Этот борат обнаружен нами при попытке синтеза Ba₃BiB₃O₉ (стехиометрия 6 : 1 : 3) [41]. После охлаждения расплава указанной стехиометрии, в продуктах кристаллизации были обнаружены кристаллы новой фазы, идентифицированной впоследствии по данным рентгеноструктурного анализа как Ba₃Bi₂(BO₃)₄ (стехиометрия 3 : 1 : 2) (см. п. 3.1.2). После этого были синтезированы образцы, соответствующие этому составу. Рентгендифракционные профили, полученные на различных этапах синтеза образцов двух составов, приведены на рисунке 3.1.

Соединение со стехиометрией Ba₃BiB₃O₉ не было получено в результате твердофазной реакции при 600 °C / 85 ч. + 660 °C / 5 ч. + 710 °C / 1.5 ч. Возможно, это связано с недостаточным временем выдержки: согласно [41] борат Ba₃BiB₃O₉ появляется лишь в результате выдержки при 700 °C в течении 16 дней. Проба 6BaO·Bi₂O₃·B₂O₃ (Ba₃BiB₃O₉) после указанной выдержки содержала фазы β-BaB₂O₄ и BaBiBO₄ (см. главу 5) (рисунок 3.1а). После этого проба была расплавлена при 950 °C и медленно охлаждена за 12 часов. В результате в ней (рисунок 3.1б) установлено присутствие полиморфной модификации BaBiBO₄, непроиндицированные порошковые данные которой приведены в базе PDF-2 ICDD по данным

[54] и наличие мелких бесцветных кристаллов неизвестной фазы, порошковая дифракционная картина которых оказалась сходной с порошковыми дифракционными картинами от семейства фаз $A_3RE_2(BO_3)_4$ (ромбическая сингония, пространственная группа $Pnam$ [70]).

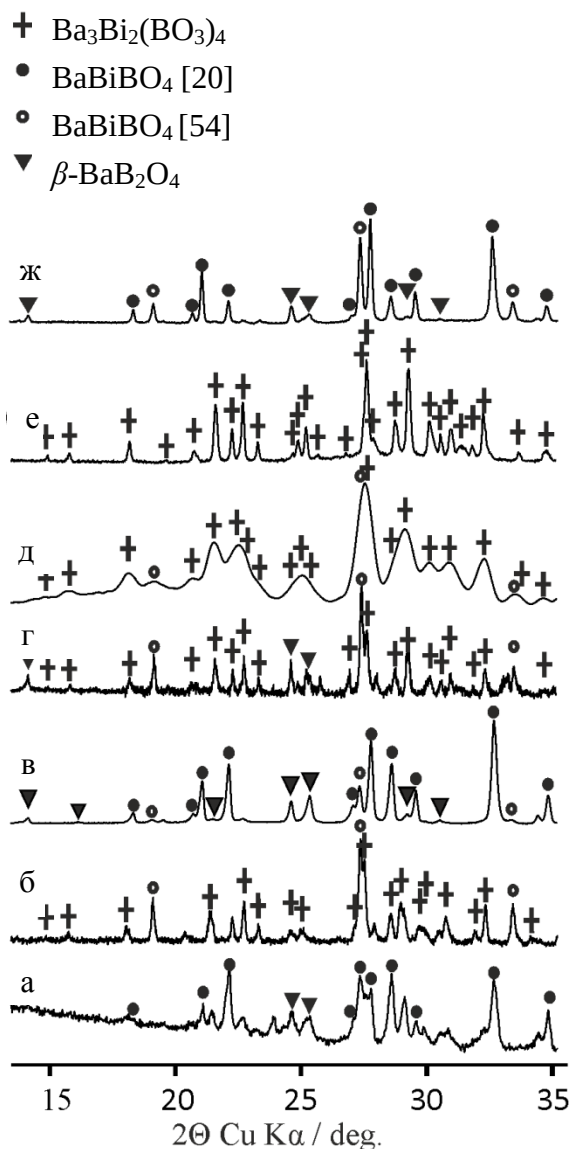


Рисунок 3.1. Порошковые рентгенодифракционные профили образцов состава $6BaO \cdot Bi_2O_3 \cdot 3B_2O_3$ ($Ba_3BiB_3O_9$) и $3BaO \cdot Bi_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ($Ba_3Bi_2(BO_3)_4$).

Твердофазный синтез пробы состава $3BaO \cdot 0.5Bi_2O_3 \cdot 1.5B_2O_3$ ($Ba_3BiB_3O_9$) (а–б) осуществлялся при 600 °C в течении 85 ч., при 660 °C в течении 5 ч. и при 710 °C в течении 1.5 ч. (а); после этого проба была расплавлена и медленно охлаждена (б).

Проба со стехиометрией $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ (в–ж) выдержана при 650 °C в течении 40 часов, а затем последовательно выдержана при 700, 710, 720, 730 и 740 °C по 4 часа (в). После этого пробу расплавили и медленно охладили (г), от кристаллов нового бората получили рентгенограмму методом Гандольфи (д). Быстрое охлаждение расплава стехиометрии $3BaO \cdot Bi_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ позволило получить рентгенограмму смеси $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ с аморфной фазой (е), после чего проба была выдержана при 700 °C в течении 21 ч. (ж).

Таким образом, был сделан предварительный вывод о получении нового бората $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, в дальнейшем этот вывод был подтвержден определением его кристаллической структуры (см. п. 3.2). Двухфазная проба, содержащая эту фазу, была изучена методом высокотемпературной порошковой терморентгенографии.

В ходе попытки синтеза однофазной пробы $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ методом твердофазных реакций, образец стехиометрического состава $3\text{BaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ был выдержан при 650°C в течении 40 ч., затем – при $700^\circ\text{C} / 4 \text{ ч.} + 710^\circ\text{C} / 4 \text{ ч.} + 720^\circ\text{C} / 4 \text{ ч.} + 730^\circ\text{C} / 4 \text{ ч.} + 740^\circ\text{C} / 4 \text{ ч.}$ (рисунок 3.1в). Это не привело к появлению $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$: при всех температурах синтеза проба состояла из смеси $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и BaBiBO_4 , что согласуется с данными о фазовых отношениях в тройной системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ [41]. Следы $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ появились после 4 часовой выдержки при 750°C , что, скорее всего, вызвано частичным подплавлением пробы; при 760°C образец расплавился. Расплавив образец и охладив расплав от 950°C до комнатной температуры за ~ 12 ч., получили смесь $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ с низкотемпературной модификацией $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и BaBiBO_4 (рисунок 3.1г). Из полученной пробы было выбрано около десятка бесцветных прозрачных кристалликов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, от которых получена порошковая дифракционная картина методом Гандольфи на дифрактометре STOE IPDS II (MoK_α) (рисунок 3.1д). Образец, рентгенограмма которого не содержала посторонних рефлексов, кроме рефлексов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (рисунок 3.1е), получен быстрой кристаллизацией стехиометрического расплава выливанием на холодную металлическую поверхность.

Исследование термической устойчивости. Для проверки стабильности полученного соединения, практически гомогенный образец, полученный быстрой закалкой от 950°C , подвергли длительной термообработке при 700°C (21 ч.). В результате выдержки произошло твердофазное разложение (рисунок 3.1ж) на $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и BaBiBO_4 , что указывает на метастабильный характер этого бората.

Данные ДСК и ТГ. Практически гомогенный образец $3\text{BaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, полученный быстрой закалкой от 950°C (рисунок 3.1г), исследовали методом термического анализа (рисунок 3.2). Поскольку в пробе, полученной быстрой закалкой, присутствовала, по-видимому, ренгеноаморфная фаза, сначала происходила кристаллизация из стекла бората $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [47], что установлено по характерному экзотермическому эффекту кристаллизации (ДСК) при 460°C (рисунок 3.2). При дальнейшем нагревании должно происходить твердофазное разложение согласно реакции $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4 \rightarrow \text{BaBiBO}_4 + \beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, которое было установлено нами методом отжига и закалки (см. выше). В ходе дифференциальной сканирующей калориметрии, твердофазное разложение не успевает полностью произойти (скорость нагревания велика – $10^\circ\text{C}/\text{мин.}$), неотчетливые эффекты начинаются выше 660°C , и выше 725°C , происходит,

предположительно, метастабильное эвтектическое плавление многофазной смеси ($\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, BaBiBO_4 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$).

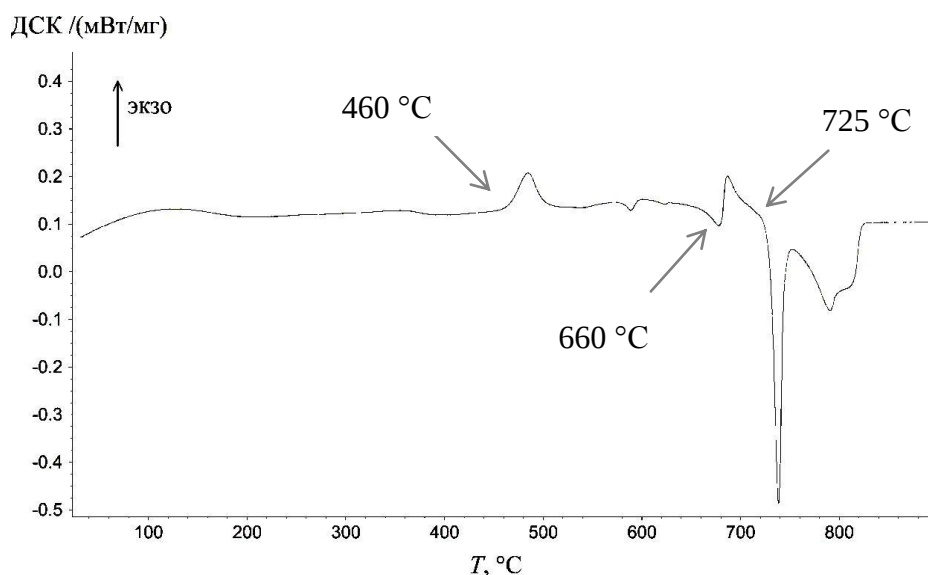


Рисунок 3.2. Кривая ДСК бората $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Образец получен путем быстрого охлаждения расплава выливанием на холодную металлическую поверхность.

Таким образом, борат $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, по-видимому, является метастабильным, так как может быть получен только охлаждением расплава и подвергается твердофазному разложению при 700 °С.

3.1.2. Кристаллическая структура

Эксперимент и параметры расшифровки структуры. Монокристаллы $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ получены из расплава нестехиометрического состава, как описано выше. Рентгендифракционный эксперимент выполнен на дифрактометре Bruker Apex II с использованием монохроматического MoK_α излучения. Параметры элементарной ячейки (таблица 3.1) уточнены методом наименьших квадратов. В интенсивности рефлексов были внесены поправки на фактор Лоренца, поляризацию, поглощение и фон. Согласно законам погасаний, а также тесту на centrosymmetry, была принята пространственная группа $Pnam$. Попытки уточнения кристаллической структуры в рамках пр. гр. $Pna2_1$, присущей родственному структурному типу соединений $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_2$, не привели к успеху; анализ обратного пространства показал отсутствие сверхструктурных рефлексов.

Структура была решена и уточнена в программном комплексе JANA2006 [121]. Конечная модель включала анизотропные параметры смещений для всех атомов, кроме атомов в

расщепленных не полностью заселенных подпозициях Ва3 и Вi3. Конечные атомные позиционные параметры и параметры смещений приведены в таблице 3.2 и таблице 3.3 соответственно, некоторые длины связей – в таблице 3.4.

Таблица 3.1

Кристаллохимические данные и параметры уточнения кристаллической структуры Ва₃Вi₂(ВO₃)₄

a (Å)	7.9508(5)
b (Å)	17.399(1)
c (Å)	8.9791(5)
V (Å ³)	1242.1(1)
Пространственная группа	$Pnma$
μ (мм ⁻¹)	37.67
Z	4
$D_{\text{calc.}}$ (г/см ³)	5.70
Размер кристалла (мм ³)	0.1×0.07×0.12
Интервал углов θ (град.)	2.34–36.00
Полное число рефлексов	21202
Симметрично независимых рефлексов	2960
Симметрично независимых рефлексов с $ F_o \geq 4\sigma_F$	1984
R_{int}	0.068
R_1 (по всем рефлексам)	0.077
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.041
wR_2 (по всем рефлексам)	0.099
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.087
S	1.040

Примечание: $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$;
 $wR_2 = \{ \Sigma (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma (w(F_o^2)^2) \}^{1/2}$;
 $w = 1 / (\sigma^2(|F_o|) + (0.0001 F_o^2)^2)$;
 $S = \{ \Sigma (w(F_o^2 - F_c^2)) / (n - p) \}^{1/2}$, где n – число рефлексов и p – число уточняемых параметров.

Кристаллическая структура. Основой кристаллической структуры являются изолированные борокислородные треугольники, ориентированные преимущественно параллельно (001) (рисунок 3.2, см. также рисунок 7.1а). Позиции М1, М2 и М3 заселены на 3/4, 2/3 и 1/6 атомами Ва и на 1/4, 1/3 и на 5/6 атомами Вi соответственно. Все три позиции расщеплены на бариевые и висмутовые подпозиции (рисунок 3.2б–г), величина расщепления составляет 0.12, 0.21 и 0.37 Å для М1, М2 и М3 соответственно; в М3 позиция висмута расщеплена на две эквивалентные подпозиции с величиной расщепления 0.59 Å.

Таблица 3.2

Атомные координаты, параметры смещений ($\text{\AA}^2$) и заселенность позиций (SOF) $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	SOF	U_{eq}
Ba1 (<i>M</i> 1)	8d	0.0205(4)	0.4138(1)	0.1765(3)	0.75	0.0371(7)
Bi1 (<i>M</i> 1)	8d	0.0305(6)	0.4125(2)	0.1673(4)	0.25	0.0168(5)
Ba2 (<i>M</i> 2)	8d	0.6845(5)	0.3688(3)	0.8486(5)	0.67	0.0340(4)
Bi2 (<i>M</i> 2)	8d	0.6852(8)	0.3802(4)	0.8403(8)	0.33	0.049(1)
Ba3 (<i>M</i> 3)	4c	0.331(2)	0.25	0.048(1)	0.16	0.019(2)
Bi3 (<i>M</i> 3)	8d	0.3198(2)	0.2331(1)	0.0258(2)	0.42	0.0221(2)
O1	8d	0.0469(8)	0.1815(3)	−0.0737(6)	1	0.038(1)
O2	4c	0.387(1)	0.25	−0.247(1)	1	0.040(2)
O3	8d	0.7857(8)	0.4922(4)	0.023(1)	1	0.059(2)
O4	8d	0.380(1)	0.1007(5)	0.036(1)	1	0.068(2)
O5	8d	0.398(2)	0.4550(5)	0.8113(9)	1	0.079(3)
O6	8d	0.2554(9)	0.1829(4)	0.287(1)	1	0.072(3)
O7	4c	0.628(2)	0.25	0.024(1)	1	0.084(4)
B1	4c	0.717(2)	0.25	0.153(2)	1	0.031(2)
B2	8d	0.661(1)	0.5363(7)	0.051 (1)	1	0.041(2)
B3	4c	−0.010(1)	0.25	−0.130(1)	1	0.023(2)

Таблица 3.3

Анизотропные параметры смещений атомов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.0293(8)	0.0388(9)	0.043(1)	0.0063(6)	0.0042(6)	−0.0034(6)
Bi1	0.021(1)	0.0119(8)	0.0176(8)	−0.0047(7)	−0.0031(7)	−0.0006(7)
Ba2	0.0277(7)	0.025(1)	0.049(1)	−0.0128(9)	0.0046(6)	−0.0050(6)
Bi2	0.046(1)	0.032(2)	0.068(2)	0.0003(9)	0.004(1)	−0.013(1)
Ba3	0.035(3)	0.004(3)	0.018(3)	0	−0.003(2)	0
Bi3	0.0179(3)	0.0248(8)	0.0236(5)	−0.0021(4)	0.0001(3)	0.0019(4)
O1	0.052(4)	0.025(2)	0.037(3)	0.012(2)	0.010(3)	0.006(2)
O2	0.045(5)	0.039(4)	0.035(4)	0	0.012(4)	0
O3	0.025(3)	0.040(3)	0.111(7)	−0.002(4)	−0.006(4)	0.009(3)
O4	0.051(5)	0.061(4)	0.091(6)	−0.024(4)	−0.022(4)	0.002(4)
O5	0.132(9)	0.054(4)	0.052(5)	0.005(4)	0.020(5)	−0.019(5)
O6	0.043(4)	0.029(3)	0.143(8)	−0.022(4)	−0.037(5)	0.005(3)
O7	0.08(1)	0.13(1)	0.040(6)	0	0.016(6)	0
B1	0.024(5)	0.030(5)	0.038(7)	0	0.010(5)	0
B2	0.044(5)	0.054(6)	0.025(4)	0.006(4)	0.010(4)	0.023(5)
B3	0.024(5)	0.021(4)	0.023(5)	0	0.000(4)	0

В *M*1-позиции (рисунок 3.2в) координация Bi1 представляет собой искаженный октаэдр с длинами связей Bi–O 2.665(9)–2.787(9) Å; еще два атома кислорода находятся на расстояниях 2.96 и 3.01 Å. Атом бария координирован семью атомами кислорода с длинами связей 2.666(9)–2.887(8) Å; следующий атом кислорода находится на расстоянии 3.141 Å.

Атом Bi в *M*2-позиции (рисунок 3.2б) асимметрично координирован тремя ближайшими атомами кислорода на расстояниях 2.53(1), 2.63(1) и 2.66(1) Å. В противоположном

направлении от них расположены еще 6 атомов кислорода на расстояниях 2.843(9)–3.377(9) Å. Атом Ba^{2+} имеет более изометричную октаэдрическую координацию из атомов кислорода с длинами связей 2.632(8)–2.836(7) Å; расширяя координационную сферу, обнаруживаем еще 3 атома кислорода на расстояниях 2.994(9), 3.086(7) и 3.254(8) Å.

В МЗ-позиции (рисунок 3.2г) расположены две эквивалентные подпозиции висмута, между которыми на плоскости симметрии расположена подпозиция бария. Атом висмута асимметрично координирован пятью атомами кислорода, которые удалены от него на 2.359(9)–2.559(9) Å. Еще три атома кислорода удалены от висмута на 2.772(6), 2.809(8) и 2.923(9) Å; они расположены с другой стороны от Bi, нежели 5 ближайших. Полиэдр бария изометрично координирован восемью атомами кислорода на расстояниях 2.36(2)–2.798(7) Å.

Таблица 3.4

Длины связей в структуре $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$

Связь	Расстояние (Å)	Связь	Расстояние (Å)	Связь	Расстояние (Å)
Полиэдр М1		Полиэдр М2		Полиэдр МЗ	
Ba(1)–O(5)	2.664(8)	Ba(2)–O(7)	2.640(9)	Ba(3)–O(7)	2.37(2)
Ba(1)–O(3)	2.694(8)	Ba(2)–O(5)	2.68(1)	Ba(3)–O(6)	2.52(1)
Ba(1)–O(6)	2.703(7)	Ba(2)–O(5)	2.75(1)	Ba(3)–O(6)	2.52(1)
Ba(1)–O(6)	2.715(7)	Ba(2)–O(3)	2.775(9)	Ba(3)–O(4)	2.629(8)
Ba(1)–O(1)	2.800(6)	Ba(2)–O(2)	2.776(8)	Ba(3)–O(4)	2.629(8)
Ba(1)–O(4)	2.829(9)	Ba(2)–O(1)	2.838(7)	Ba(3)–O(2)	2.69(1)
Ba(1)–O(3)	2.871(9)	Ba(2)–O(4)	3.00(1)	Ba(3)–O(1)	2.78(1)
Ba(1)–O(4)	3.13(1)	Ba(2)–O(1)	3.091(8)	Ba(3)–O(1)	2.78(1)
		Ba(2)–O(2)	3.255(9)		
⟨Ba(1) _{VII} –O⟩	2.754	⟨Ba(2) _{VI} –O⟩	2.743	⟨Ba(1) _{VIII} –O⟩	2.615
⟨Ba(1) _{VIII} –O⟩	2.801	⟨Ba(2) _{IX} –O⟩	2.867		
Bi(1)–O(6)	2.668(7)	Bi(2)–O(5)	2.53(1)	Bi(3)–O(4)	2.354(8)
Bi(1)–O(5)	2.703(8)	Bi(2)–O(5)	2.64(1)	Bi(3)–O(7)	2.47(2)
Bi(1)–O(1)	2.716(6)	Bi(2)–O(3)	2.67(1)	Bi(3)–O(1)	2.513(7)
Bi(1)–O(3)	2.720(8)	Bi(2)–O(7)	2.842(9)	Bi(3)–O(2)	2.523(9)
Bi(1)–O(6)	2.775(8)	Bi(2)–O(1)	2.84(1)	Bi(3)–O(6)	2.56(1)
Bi(1)–O(3)	2.791(9)	Bi(2)–O(2)	2.901(8)	Bi(3)–O(1)	2.778(9)
Bi(1)–O(4)	2.934(7)	Bi(2)–O(4)	3.01(1)	Bi(3)–O(6)	2.81(1)
Bi(1)–O(4)	3.027(8)	Bi(2)–O(1)	3.165(9)	Bi(3)–O(4)	2.933(8)
		Bi(2)–O(2)	3.37(1)		
⟨Bi(1) _{VI} –O⟩	2.729	⟨Bi(2) _{III} –O⟩	2.613	⟨Bi(3) _V –O⟩	2.484
⟨Bi(1) _{VIII} –O⟩	2.792	⟨Bi(2) _{IX} –O⟩	2.886	⟨Bi(3) _{VIII} –O⟩	2.603
Ba(1)–Bi(1)	0.117(4)	Ba(2)–Bi(2)	0.212(5)	Bi(3)–Bi(3)	0.589(3)
				Ba(3)–Bi(3)	0.368(7)
B(1)–O(6)×2	1.322(9)	B(2)–O(3)	1.28(1)	B(3)–O(1)×2	1.373(8)
B(1)–O(7)	1.35(2)	B(2)–O(5)	1.33(1)	B(3)–O(2)	1.37(1)
		B(2)–O(4)	1.40(1)		1.372
⟨B(1)–O⟩	1.331	⟨B(2)–O⟩	1.337	⟨B(3)–O⟩	

Во всех трех типах полиэдров висмут имеет менее изометричное окружение кислородом, чем барий, вплоть до формирования тетраэдра BiO_3 ($M2$) с атомом висмута в одной из вершин. Согласно [131 и ссылки внутри], это вызвано присутствием неподеленной электронной пары у Bi^{3+} , которая локализована в направлении, противоположном наиболее коротким связям $\text{Bi}-\text{O}$ и занимает дополнительное пространство (рисунок 3.2б–г, снизу).

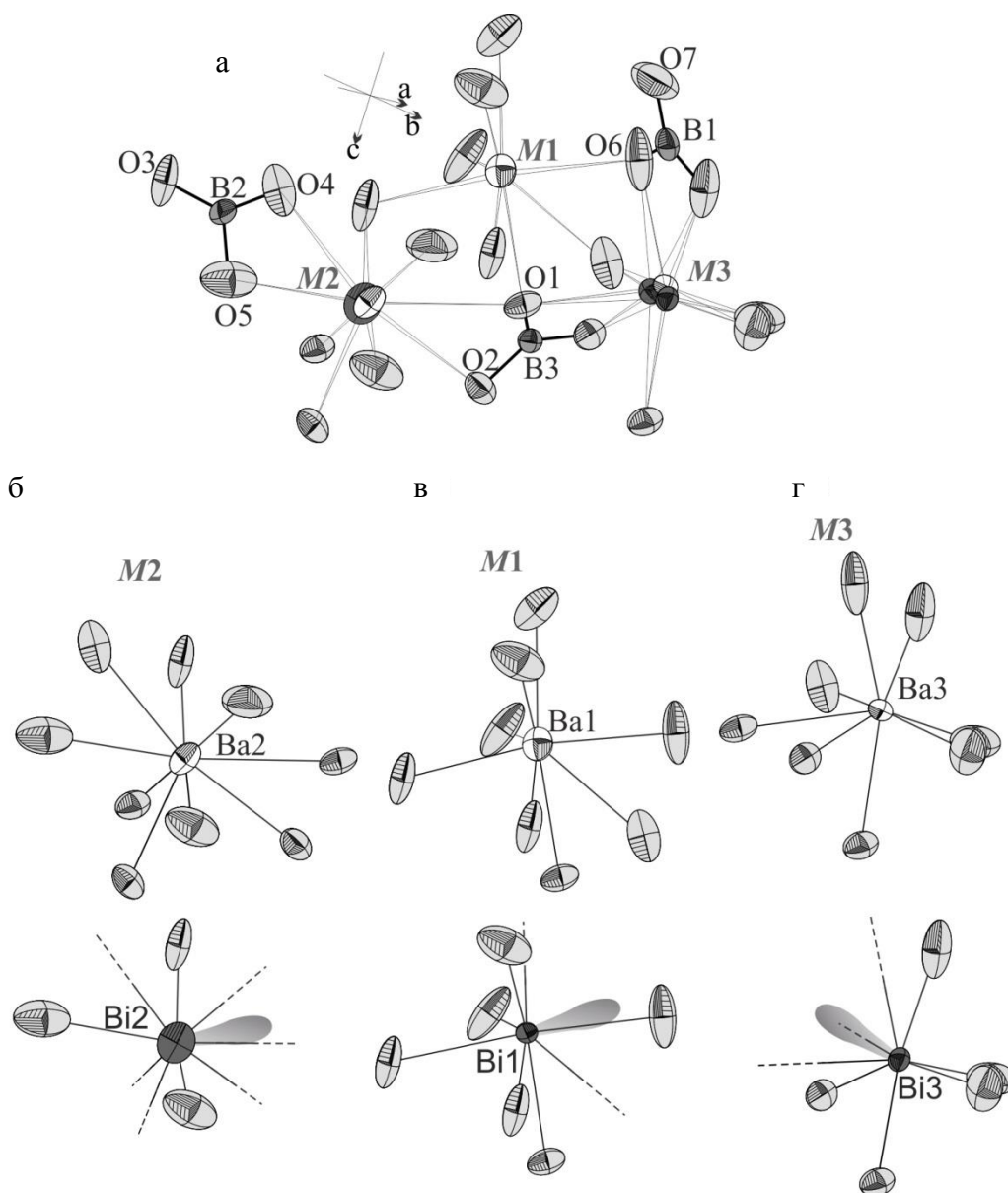


Рисунок 3.2. Фрагмент структуры $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ (а); $M2$ (б), $M1$ (в), $M3$ (г) – полиэдры Ba (сверху) и Bi (снизу).

В координации Bi более длинные связи выделены пунктиром. Затемненные «лепестки» соответствуют предполагаемой локализации неподеленных электронных пар Bi^{3+} . Эллипсоиды атомных смещений приведены с вероятностью 94 %.

В структуре имеется три независимых треугольника BO_3 (рисунок 3.2а). Длины связей В–О варьируются в пределах 1.28(1)–1.40(1). Эллипсоиды смещений В и О направлены длинными осями перпендикулярно связям В–О, причем в случае атомов кислорода они лежат в плоскости треугольника, а в случае бора – по нормали к ней, что согласуется с представлением о колебаниях атомов В и О относительно химической связи В–О [10].

Треугольники BO_3 окружены позициями $M1$, $M2$ и $M3$; тяжелые катионы заселяют эти позиции статистически, в связи с чем соседние треугольники, будучи симметрично эквивалентными, могут иметь разное катионное окружение, а, значит, и немного разную ориентировку. Чтобы отразить это, была сделана попытка расщепить позиции кислорода, однако она не привела к успеху. Скорее всего, вклад в эллипсоиды смещений бора и кислорода вносит не только их тепловое движение, но и смещения в зависимости от их реального окружения.

3.1.3. Место бората $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ в семействе $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$

Как уже упоминалось (см. п. 1.2.1), борат $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ относится к структурному семейству $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, где $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ [56]. Наличие неподеленной электронной пары у Bi^{3+} отличает $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ от других членов этого семейства – если во всех иных соединениях атомы Ва и RE только разупорядочены, то в настоящем борате мы наблюдаем расщепление позиций на подпозиции Ba^{2+} и Bi^{3+} . Столь различные катионы стремятся занимать разные положения внутри полиэдров: более изометричные у Ва и резко асимметричные у Bi.

На рисунке 3.3 показана зависимость объема элементарной ячейки $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ от радиуса катиона RE [132] для трех рядов этого семейства $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ [3]. Объем ячейки $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

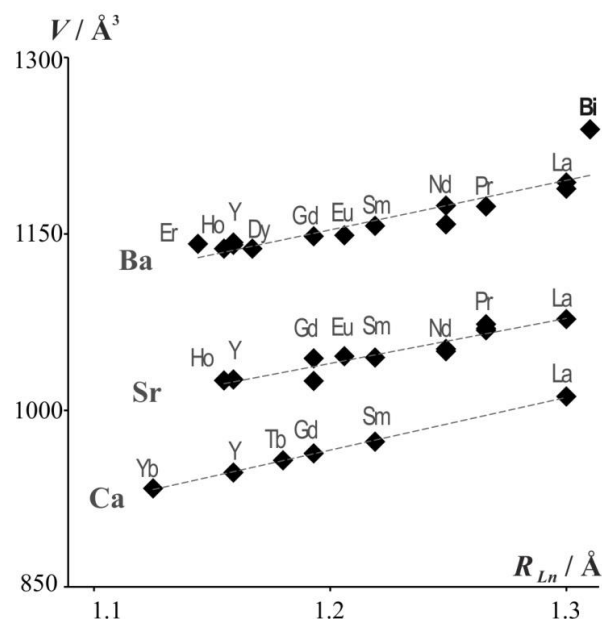


Рисунок 3.3. Зависимость объема элементарной ячейки в семействе $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, где ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) от радиуса катионов RE^{3+} [132].

превышает ожидаемый (на рисунке 3.3 – точка Vi справа), что, возможно, вызвано присутствием неподеленной электронной пары у Vi^{3+} , которая занимает дополнительное пространство внутри элементарной ячейки и, тем самым, увеличивает ее объем.

3.2. Новый слоистый разупорядоченный борат $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$

После обнаружения нового соединения $\text{BaViB}_{11}\text{O}_{19}$ [41] первооткрыватели предоставили нашей группе монокристаллы этого соединения. В процессе расшифровки кристаллической структуры формула соединения была определена нами как $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, что существенно отличается от формулы, предложенной предшественниками. Корректность формулы подтверждена нами твердофазным синтезом по стехиометрической реакции.

3.2.1. Синтез и химическая формула соединения

Твердофазный синтез. Чтобы доказать правильность химической формулы соединения $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, определенной при расшифровке структуры (см. п. 3.2.2), было изучено образование поликристаллической пробы $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ методом твердофазного синтеза по стехиометрической реакции. Дифрактометрическая характеристика отдельных этапов синтеза приведена на рисунке 3.4.

Выдержка стехиометрической смеси при 600 °С в течении 72 ч. привела к появлению $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ в качестве доминирующей фазы, присутствовали также соединения $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$, $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, наиболее близкие по составу к $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ на фазовой диаграмме $\text{BaO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Дальнейший 13-ти часовой отжиг при 600 °С и 20-ти часовой отжиг при 700 °С привели к исчезновению $\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ и $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$. В ходе последующих 30 часов отжига при 700 и 10 часов при 750 °С рефлексы фаз–примесей $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ и $\text{Vi}_6\text{B}_{10}\text{O}_{24}$ исчезли окончательно, в результате чего получена чистая фаза $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$. Проба расплавилась при нагревании до 800 °С.

Порошковые рентгенодифракционные данные были отправлены в международную базу данных ICDD, где они приняты с номером # 00–061–10690. Экспериментальная порошковая рентгенодифракционная картина находится в хорошем соответствии с расчетной, вычисленной по монокристалльным данным, что подтверждает правильность определенной стехиометрии.

Уточнение части диаграммы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$. При выполнении твердофазного синтеза согласно стехиометрии $\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$, проба содержала фазу $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ как основную и следы фаз $\text{Ba}_2\text{Bi}_{10}\text{O}_{17}$ и $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$. В сущности, это доказывает, что точка на диаграмме, соответствующая составу $\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$, на самом деле соответствует смеси фаз $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_{10}\text{O}_{17}$ и $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$. Полученные результаты позволили нам уточнить фрагмент триангуляции фазовой диаграммы части системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ (рисунок 3.5).

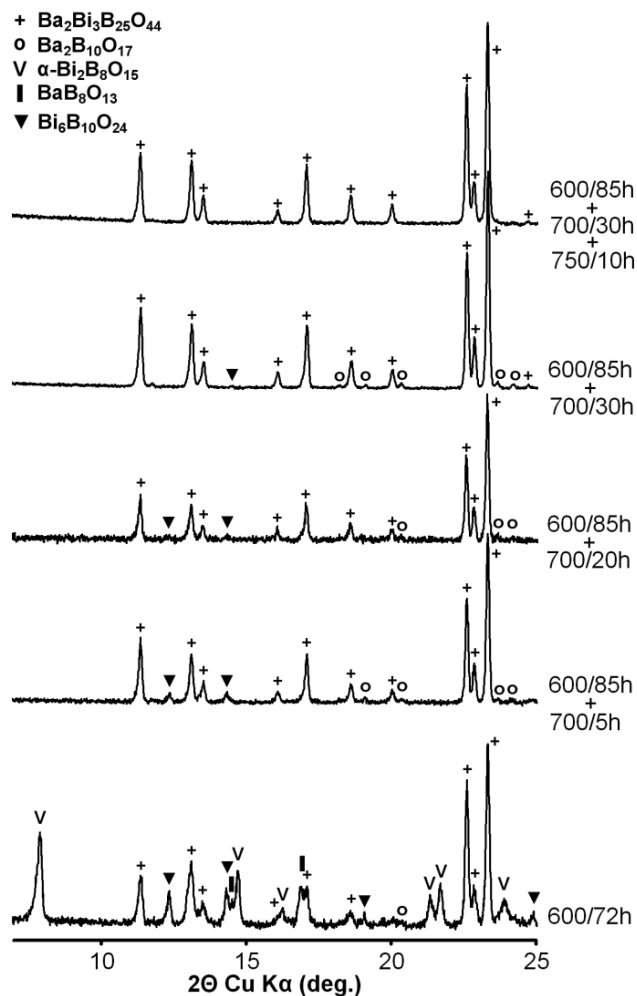


Рисунок 3.4. Дифрактометрическая характеристика кинетики твердофазного синтеза $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$.

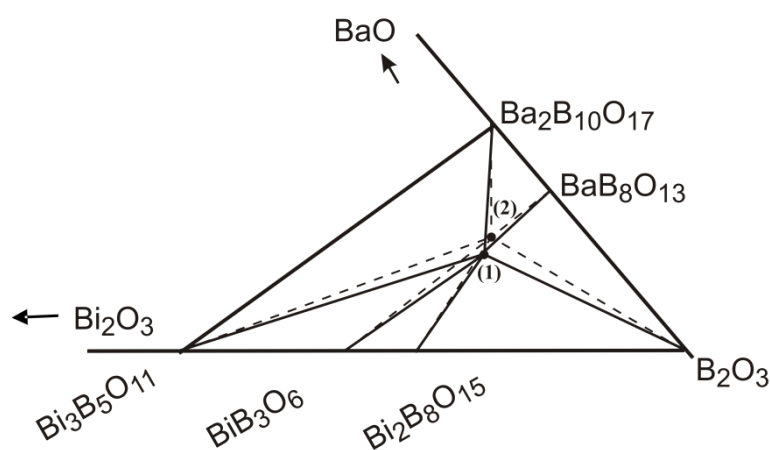


Рисунок 3.5. Уточнение части системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$, выполненное в результате определения химической формулы бората $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ (точка 1). Штриховые линии соответствуют фрагменту этой системы согласно [41], точка 2 соответствует «старой» стехиометрии $\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$.

3.2.2. Определение кристаллической структуры $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$

Монокристаллы $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ получены А. В. Егорышевой из расплава нестехиометрического состава ($\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$). Несколько маленьких уплощенных кристаллов было передано нашей группе для определения кристаллической структуры. Монокристалльный рентгендифракционный эксперимент и расшифровка кристаллической структуры проведены д.г.-м.н. С.В. Кривовичевым при участии автора, который выполнил также описание и анализ структуры.

Эксперимент и параметры расшифровки структуры. Массив интенсивностей получен на дифрактометре STOE IPDS II с использованием монохроматизованного рентгеновского излучения MoK_α , $\lambda = 0.71073\text{\AA}$; съемки проводили при поворотах кристалла с шагом 2° , интенсивности измеряли в диапазоне углов Θ $2.65\text{--}26.90^\circ$.

В ходе эксперимента было зафиксировано 6224 рефлекса, из которых независимыми являлись 717, из них четырехкратное стандартное отклонение от фона превышали 704 рефлекса, они и были использованы в процессе уточнения. После интегрирования рефлексов, значения интенсивностей были введены поправки на фактор поляризации, Лоренца и поглощения. Согласно выявленным систематическим законам погасания и статистическим тестам на центросимметричность кристалла, пространственная группа была определена как $R\text{--}3m$, параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 7.8514(16)$, $c = 46.203(14)$ $\text{\AA}$, $V = 2466.6(10)$ $\text{\AA}^3$ (таблица 3.5).

Расшифровку и уточнение структуры проводили в программном комплексе Shelx-97 [130]. Структура была решена прямыми методами и уточнена МНК. Расшифрованная и уточненная модель структуры соединения соответствовала экспериментальным интенсивностям до $R = 0.030$. Число формульных единиц структуры $Z = 3$. Параметры смещений бария и висмута были уточнены в анизотропном приближении. Попытка уточнить атомы бора и кислорода в анизотропном приближении привела к физически нереальным величинам, поэтому параметры смещений этих атомов уточнены в изотропном приближении. Координаты, степень заселенности позиций, кратности позиций, симметрия позиций и параметры смещения атомов приведены в таблице 3.6. Некоторые межатомные расстояния и их валентные усилия даны в таблице 3.7.

Таблица 3.5

Структурные данные и параметры уточнения $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$

a (Å)	7.851(2)
c (Å)	46.20(1)
V (Å ³)	2466.6(6)
Пространственная группа	$R\bar{3}m$
μ (mm ⁻¹)	18.541
Z	3
$D_{\text{calc.}}$ (г/см ³)	3.83
Размер кристалла (мм ³)	0.12×0.08×0.08
Дифрактометр	Stoe IPDS II
Длина волны, Å	0.71073 (MoK α)
Интервал θ°	2.65–26.90
Полное число рефлексов	6224
Число независимых рефлексов	717
Число независимых рефлексов $ F_o \geq 4\sigma_F$	704
R_{int}	0.034
R_σ	0.013
R_1 (717 Ref.)	0.030
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.030
wR_2 (2064 Ref.)	0.091
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.090
S	1.100

Примечание: $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$;
 $wR_2 = \{\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/\Sigma(w(F_o^2)^2)\}^{1/2}$;
 $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP)$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;
 $S = \{\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2))/(n - p)\}^{1/2}$, где n – число рефлексов и p – число уточняемых параметров.

Таблица 3.6

Координаты, заселенность позиций (N), параметры смещений (Å²) и сумма баланса валентностей (BVS, в.е.) атомов в структуре $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	N	U изо./экв.	BVS **
1	2	3	4	5	6	7	8
Ba(1)	6c	0.33333	0.66667	0.09602(2)	1	0.0161(3)*	1.76
Bi(1)	6c	0.33333	0.66667	–0.00104(1)	1	0.0107(2)*	3.10
Bi(2)	3a	0	0	0	1	0.0091(3)*	3.04
B(1)	36i	0.3328(8)	0.3294(8)	0.0440(2)	1	0.0104(16)	3.07
B(2)	18h	0.336(1)	0.1678(7)	0.0891(2)	1	0.0172(17)	3.18
B(3)	36i	0.335(3)	0.246(3)	0.1417(5)	0.5	0.051(5)	-
B(4)	18g	0.483(7)	0.817(7)	0.16667	0.16667	0.020(10)	-
O(1)	36i	0.3343(5)	0.3187(5)	0.0754(1)	1	0.0128(10)	2.06
O(2)	18h	0.2732(9)	0.1366(4)	0.0310(1)	1	0.0106(11)	2.00

Таблица 3.6 – продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
O(3)	18h	0.2008(4)	0.4016(9)	0.0348(1)	1	0.0115(11)	1.91
O(4)	18h	0.5311(4)	0.4689(4)	0.0326(1)	1	0.0109(12)	1.95
O(5)	18h	0.336(1)	0.1680(7)	0.1183 (2)	1	0.050(2)	2.45
O(6)	3b	0.33333	0.66667	0.16667	1	0.060(6)	1.75
O(7)	9d	0.33333	0.16667	0.16667	1	0.071(4)	2.36
O(8)	36j	0.333(2)	0.413(3)	0.1417(3)	0.33333	0.037(3)	-

*Анизотропные параметры атомных смещений

Ba(1)	0.0165(3)	0.0165(3)	0.0153(4)	0	0	0.0082(2)
Bi(1)	0.0103(3)	0.0103(3)	0.0115(3)	0	0	0.0052(1)
Bi(2)	0.0091(3)	0.0091(3)	0.0091(4)	0	0	0.0046(2)

**BV вычислен для полиэдров, в которых центральная позиция заселена полностью.

Таблица 3.7

Некоторые длины связей и значения валентных усилий (BV, в.е.) в структуре Ba₂Bi₃B₂₅O₄₄

Связь	Расстояние (Å)	BV	Связь	Расстояние (Å)	BV
Bi(1)–(3)×3	2.449(6)	0.38	B(1)–O(1)	1.451(9)	0.81
Bi(1)–O(4)×3	2.349(6)	0.50	B(1)–O(2)	1.472(6)	0.77
Bi(1)–O(2)×3	3.011(6)	0.08	B(1)–O(3)	1.470(6)	0.78
			B(1)–O(4)	1.483(6)	0.74
<Bi(1) _{VI} –O>	2.399	2.66	<B(1)–O>	1.469	3.07
<Bi(1) _{IX} –O>	2.603	2.91			
Bi(2)–O(2)×6	2.345(6)	0.51	B(2)–O(1)×2	1.348(6)	1.06
Bi(2)–O(3)×6	3.170(6)		B(2)–O(5)	1.350(12)	1.06
<Bi(2) _{VI} –O>	2.345	3.04	<B(2)–O>	1.349	3.18
<Bi(2) _{XII} –O>	2.758	3.38			
Ba–O(1)×6	2.898(4)	0.19	B(3)–O(5)	1.25(2)	-
Ba–O(8)×2	2.90(2)	0.19	B(3)–O(7)	1.31(2)	-
Ba–O(6)×1	3.264(6)	0.07	B(3)–O(8)	1.32(2)	-
Ba–O(3)×3	3.352(6)	0.07			
<Ba–O> _{VIII}	2.899	1.52	<B(3)–O>	1.29	-
<Ba–O> _{XII}	3.042	1.76			
			B(4)–O(6)	1.18(6)	-
			B(4)–O(8)×2	1.41(4)	-
			<B(4)–O>	1.333	-

Кристаллическая структура Ba₂Bi₃B₂₅O₄₄. Проекция структуры представлена на рисунке 3.6а. Структура содержит новый слоистый полианион, относится к новому структурному типу, ее основой являются борокислородные слоевые пакеты, образованные связанными по

вершинам треугольниками VO_3 и тетраэдрами VO_4 . Атомы Ba^{2+} расположена внутри слоевого пакета, в то время как атомы Bi^{3+} находятся в межслоевом пространстве.

Толщина борокислородных слоевых пакетов (рисунок 3.6в) составляет $\sim 13 \text{ \AA}$, эти слои располагаются перпендикулярно оси третьего порядка и связаны между собой осью 3_1 , соседние слои повернуты тем самым друг относительно друга на 60° .

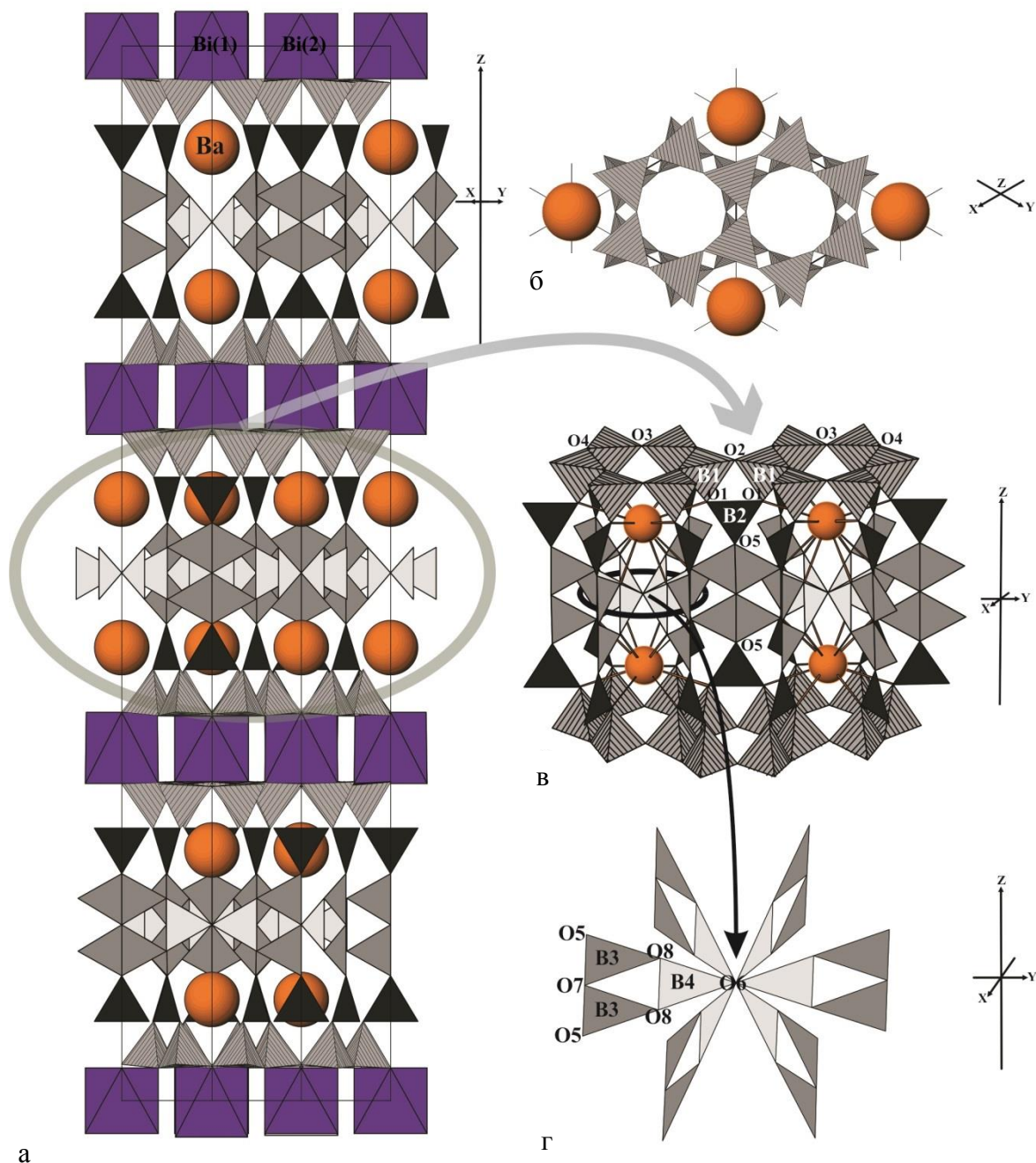


Рисунок 3.6. Проекция структура $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ на плоскости ac (а) и ab (б).

Борокислородные слоевые пакеты имеют сложное строение (в), их центральная часть подвергнута сильному беспорядку (г).

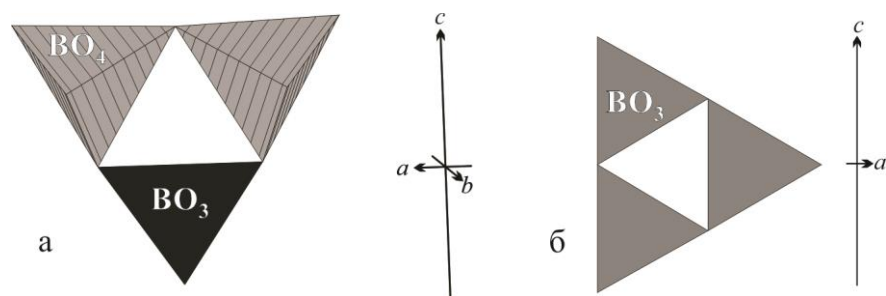


Рисунок 3.7. Триборатные группы V_3O_8 (а) и V_3O_6 (б) в структуре $Ba_2V_{13}B_{25}O_{44}$.

Внешнюю часть слоевого пакета с обеих сторон обрамляет слой из триборатных групп V_3O_8 (рисунок 3.7а), каждая из которых образована двумя тетраэдрами и одним треугольником. В проекции на плоскость ab (рисунок 3.6б) можно видеть, что триборатные группы соединяются через общую вершину, принадлежащую тетраэдру VO_4 . Таким образом, снаружи слоевой пакет покрыт своеобразной сеткой из тетраэдров, в которых расстояние В–О составляет 1.451–1.483 Å со средней длиной связи 1.469 Å. Триборатные группы обращены борокислородными треугольниками внутрь слоя, перпендикулярно ему. В этих треугольниках расстояние В–О до самого внутреннего атома кислорода составляет 1.356 Å; расстояние до двух мостиковых триборатных вершин составляет 1.349 Å. Все вершины этих треугольников ориентированы внутрь слоя, и тем самым, они являются «полярными» и можно заметить, что концевой атом кислорода более удален от бора, нежели два других.

Внутренняя часть борокислородного слоевого пакета образована ориентационно-разупорядоченными триборатными группами V_3O_6 (рисунки 3.6г, 3.7б), которые параллельны (001). Из-за разупорядочения, позиции атомов заселены частично: $V3-1/3$, $V4-1/6$, $O8-1/3$. Статистический комплекс (рисунок 3.6г) представляет собой 6 триборатных групп V_3O_6 с общей вершиной ($O6$); между собой комплексы граничат по общему ребру $O5-O5$ (рисунок 3.6в, 3.8а). Своими вершинами триборатные группы связаны с «наружными» триборатными группами V_3O_8 . Скорее всего, если в фигуре на рисунке 3.6г реализуются две противоположные триборатные группы, то в соседних ячейках они будут повернуты друг относительно друга на $\pm 60^\circ$. Похожий тип беспорядка был описан ранее для редкоземельных боратов структурного типа псевдофатерита $REBO_3$, $RE = Y, Sm, Eu, Gd, Dy-Lu$ [133]. В их структуре три ориентационно-разупорядоченных треугольника формируют усредненный комплекс (рисунок 3.8б), образованный тремя треугольниками VO_3 с заселенностью позиции В 1/3.

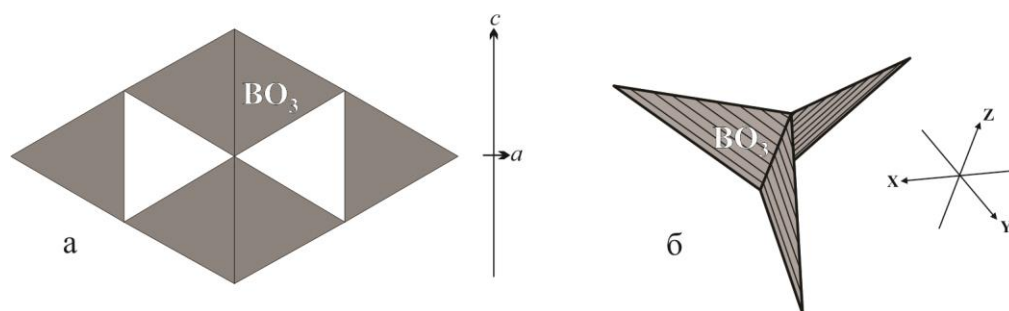


Рисунок 3.8. Усредненный фрагмент из двух групп B_3O_6 в структуре $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ (а) в сравнении в комплекс в структуре псевдофатерита (б). В обоих случаях заселенность позиций бора и кислорода не полная.

Длины связей В4–О6 в треугольнике, примыкающем к центральному в 6-м статистическом комплексе атому кислорода, составляют 1.18 Å; смежные связи В4–О8 составляют 1.41 Å. Другие треугольники BO_3 из этого комплекса имеют связи В–О длиной 1.25, 1.31 и 1.32 Å.

Атомы бария занимают одну систему позиций, расположенную внутри описанного выше слоевого пакета. Из рисунка 3.6в видно, что барий координируется двенадцатью атомами кислорода на почти одинаковых расстояниях ~2.90 Å; шесть позиций этих атомов заселены полностью, шесть – на 1/3.

В межслоевом пространстве располагаются катионы висмута; они находятся в октаэдрическом окружении кислородом. В структуре есть два независимых атома висмута, в их координации участвуют три типа атома кислорода: два из них координируют атом $\text{Bi}(1)$, один – атом $\text{Bi}(2)$. Октаэдр $\text{Bi}(2)\text{O}_6$ центросимметричен и является почти идеальным, длина связи $\text{Bi}(2)\text{--O}$ здесь составляет 2.34 Å; в другом полиэдре атом висмута оказывается несколько смещенным из центра октаэдра; связь с одним независимым кислородом составляет 2.35 Å, с другим 2.45 Å. Уточнение висмута проведено в анизотропном приближении; «центросимметричный» атом висмута ($\text{Bi}(2)$) колеблется почти изотропно; эллипсоид колебаний другого атома висмута вытянут вдоль оси c , эта ось примерно на 10 % больше, чем оси в плоскости ab . В Bi -содержащих боратах такая координация катионов Bi^{3+} очень редка из-за присутствия неподеленной электронной пары – обычно стереоактивной, в то время как в нашем случае нестереоактивной. Координация $\text{Bi}(1)$ кислородом может быть расширена до 9 или даже 12 атомов, хотя именно октаэдр представляется более разумным.

Анализ баланса валентностей. Суммы баланса валентностей рассчитывались согласно [134] и приведены в таблице 3.7. Все валентные суммы находятся в хорошем соотношении с формальными валентностями атомов.

3.3. Заключение

В системе BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ обнаружено два новых бората, изучено их фазообразование и стабильность, определены кристаллические структуры. Борат Ba₃Bi₂(BO₃)₄ является метастабильным, твердофазным синтезом его получить не удалось, он был получен из расплава. В структуре катионы Ba²⁺ и Bi³⁺ разупорядочены по двум системам позиций, которые расщеплены на Ba- и Bi-подпозиции. Кристаллическая структура Ba₃Bi₂(BO₃)₄ ромбическая, пр. гр. *Pnam*, уточнена до $R = 0.041$ ($wR = 0.087$), $a = 7.9508(5)$, $b = 8.9791(5)$, $c = 17.399(1)$ Å, $V = 1242.1(1)$ Å³, $Z = 4$. Основу структуры составляют изолированные треугольники BO₃, соединение плавится при 720 ± 5 °C. Термическое расширение этого бората описано в главе 7.

Борат Ba₂Bi₃B₂₅O₄₄ является стабильным, изучение его фазообразования и определение реальной формулы позволило нам уточнить соответствующую область тройной фазовой диаграммы BaO–Bi₂O₃–B₂O₃. Структура бората Ba₂Bi₃B₂₅O₄₄ имеет тригональную сингонию, пространственную группу $R\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 7.851(2)$, $c = 46.20(1)$ Å, $V = 2466.6(6)$ Å³, $Z = 3$. Его обнаружение связано с соединением BaBiB₁₁O₁₉ [41], монокристаллы которого были предоставлены нам первооткрывателями.

Основу структуры составляют параллельные (001) борокислородные слоевые пакеты толщиной ~13 Å, состоящие из трех сеток триборатных групп. В центральной части слоевых пакетов триборатные группы демонстрируют ориентационный беспорядок, в то время как в межслоевом пространстве, в октаэдрической координации атомами кислорода, расположены атомы Bi³⁺. Термическое расширение этого бората в сопоставлении с кристаллической структурой представлено в главе 7.

Глава 4. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОРАТА BaBiVO_4

Изложены результаты исследования термического поведения бората BaBiVO_4 , методами порошковой и монокристалльной рентгенографии в широком диапазоне температур, а также методами дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической спектроскопии. Монокристаллы получены из раствора в расплаве д.х.н. А. В. Егорышевой и переданы нам для исследований. Поликристаллический образец получен нами методом твердофазных реакций.

4.1. Экспериментальная часть

4.1.1. Синтез и исследование термического поведения

Поликристаллический образец BaBiVO_4 синтезирован методом твердофазного синтеза при температурах 920–1010 К. Порошковая терморентгенография выполнена с шагом 30 К в интервале температур 153–243 К (низкотемпературная приставка Rigaku R-300) и с шагом 10 К в интервале температур 313–973 К (высокотемпературная приставка Rigaku SHT-1500), средняя скорость нагревания составляла 0.7 К/мин. Параметры элементарной ячейки определяли методом Ритвельда. Кристаллическую структуру уточняли по монокристалльным рентгендифракционным данным (дифрактометр Bruker Карра APEX) при температурах 100, 148, 198, 248 и 298 К. Термическое поведение исследовали также методом комплексного термического анализа (STA 449 F3 Jupiter NETZSCH) в интервале 300–1073 К и диэлектрической спектроскопии (импендансметр GoodWill LCR-819, интервал частот 10 Гц–100 кГц с амплитудой 1.5 В).

4.1.2. Рентгеноструктурный анализ

Детали монокристалльных рентгендифракционных экспериментов при температурах 100, 148, 198, 248 и 298 К и соответствующие параметры элементарной ячейки даны в таблице 4.1.

Координаты, степень заселенности позиций, кратности позиций, симметрия позиций приведены в таблице 4.2, параметры смещений атомов даны в таблице 4.3, а некоторые длины связей в структуре – в таблице 4.4. Попытка уточнить структуру в нецентросимметричной группе $Pna2_1$ как в [20], показала, что отклонение такой модели от центросимметричной $Pnam$ [50] не превосходит экспериментальной погрешности. Структуру уточнили с помощью программы SHELXL-97 [130], атомные координаты из [50] использованы в качестве стартовых. Валентные усилия на атомах согласуются с ожидаемыми (Brown I.D., Altermatt, 1985): 2.03 в.е.¹ для Ва (0.16–0.31), 3.11 в.е. для Вi (0.26–1.30), 2.92 в.е. для В (0.96–0.98), 2.01 в.е. О1 (0.26–0.96), 1.98 для О2 (0.16–0.98) и 2.08 для О3 (0.24–1.30). Косвенно правильность выбора центросимметричной группы подтверждается отрицательным тестом на вторую оптическую гармонику поликристаллического образца, полученного методом твердофазного синтеза.

Таблица 4.1

Структурные данные и параметры уточнения ВаBiVO ₄						
Температура (К) \ Параметр	298	100	148	198	248	298*
a (Å)	8.5846(3)	8.5442(6)	8.5519(4)	8.5627(4)	8.5732(4)	8.5827(3)
b (Å)	9.6942(3)	9.6830(8)	9.6862(7)	9.6890(5)	9.6962(5)	9.6922(3)
c (Å)	5.1539(2)	5.1471(5)	5.1499(3)	5.1514(2)	5.1565(3)	5.1529(2)
V (Å ³)	428.91(3)	425.84(6)	426.59(5)	427.38(4)	428.65(4)	428.65(3)
Пр. гр.	$Pnam$					
Интервал углов θ (град.)	3.170–59.95					
Полное число рефл.	11670	11435	11412	11457	10893	11647
Число независ. рефл.	3056	2929	2945	2938	2991	3052
R_{int}	0.053	0.080	0.072	0.062	0.056	0.053
R_1 (по всем рефл.)	0.052	0.064	0.061	0.056	0.053	0.052
wR_2 (по всем рефл.)	0.065	0.104	0.088	0.075	0.063	0.064
S	1.000	0.960	0.998	1.019	0.971	0.970

Примечание: $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, где F_o и F_c – измеренные и вычисленные структурные факторы

$$wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2};$$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, где $\sigma(F_o)$ – стандартные отклонения измеренных структурных факторов, a и b – уточняемые коэффициенты, а $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

$S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p)\}^{1/2}$, где n – количество рефлексов, а p – число уточняемых параметров.

* Данные получены после охлаждения (в отличие от первого столбца).

¹ в.е. – валентная единица

Таблица 4.2

Координаты атомов и их параметры смещений в изотропном приближении ($\text{\AA}^2$)
в структуре BaBiVO_4

Атом	Симметрия позиции	x	y	z	U экв.
Ba	4c	0.50626(2)	0.31416(2)	0.75	0.00921(3)
Bi	4c	0.19378(2)	0.56211(2)	0.75	0.00907(2)
B	4c	0.7981(4)	0.5565(3)	0.75	0.0091(4)
O1	4c	0.8109(3)	0.4143(3)	0.75	0.0125(3)
O2	8d	0.2072(2)	0.37689(18)	0.0131(3)	0.0121(2)
O3	4c	0.4250(3)	0.5854(3)	0.75	0.0120(3)

Таблица 4.3

Анизотропные параметры смещений атомов в BaBiVO_4

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba	0.00897(4)	0.00835(4)	0.01031(5)	0	0	-0.00027(3)
Bi	0.00918(3)	0.01053(4)	0.00748(4)	0	0	0.00156(2)
B	0.0109(9)	0.0082(9)	0.0083(10)	0	0	-0.0012(6)
O1	0.0162(9)	0.0104(6)	0.0110(7)	0	0	0.0009(5)
O2	0.0180(5)	0.0122(5)	0.0060(4)	-0.0006(3)	0.0003(4)	-0.0017(4)
O3	0.0106(6)	0.0110(6)	0.0144(8)	0	0	-0.0008(5)

Таблица 4.4

Некоторые длины связей в структуре BaBiVO_4 и их валентные усилия (в. у.)

Связь	Длина ($\text{\AA}$)	в. у.	Связь	Длина ($\text{\AA}$)	в. у.
Ba–O4	2.720(3)	0.31	Bi–O4	1.997(3)	1.3
Ba–O1	2.777(3)	0.26	Bi–O2×2	2.2525(18)	0.65
Ba–O1	2.789(3)	0.26	Bi–O1×2	2.5870(3)	0.26
Ba–O4×2	2.817(1)	0.24	⟨Bi–O⟩	2.335	3.13
Ba–O2×2	2.871(2)	0.21	B–O2×2	1.381(2)	0.97
Ba–O2×2	2.966(2)	0.16	B–O1	1.383(4)	0.97
⟨Ba–O⟩	2.844	2.03	⟨B–O⟩	1.382	2.91

4.2. Результаты и обсуждение

4.2.1. Кристаллическая структура, выделение жестких связей и оксоцентрический подход

В отличие от данных [20], структура уточнена в центросимметричной пространственной группе. Аналогичный результат был ранее получен в [50]. Кристаллическая структура BaBiVO_4 изображена на рисунке 4.1. Основой структуры являются изолированные борокислородные

треугольники, ориентированные преимущественно параллельно (100). Между треугольниками расположены катионы Bi^{3+} . Также в структуре присутствует дополнительный атом кислорода, не связанный с бором, а образующий химические связи лишь с катионом висмута. Последний резко асимметрично координирован пятью атомами кислорода, формируя при этом зонтичную структуру BiO_5 с висмутом в вершине.

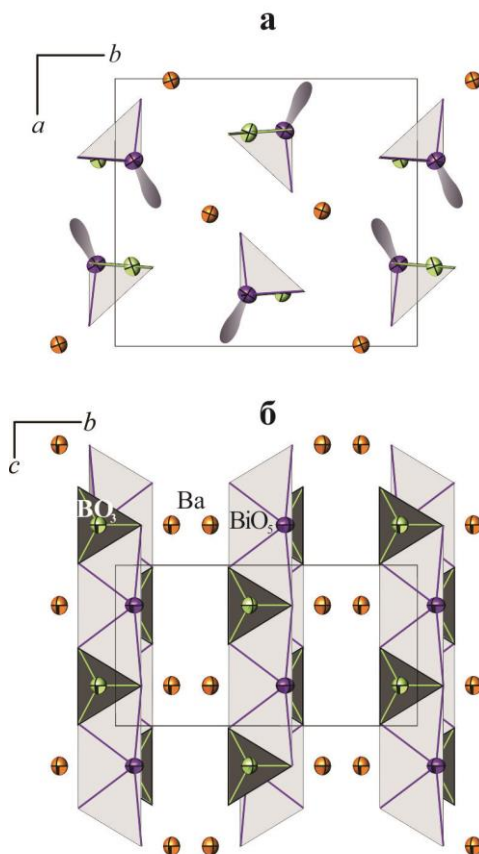


Рисунок 4.1. Проекция структуры BaBiBO_4 на плоскости ab (а), bc (б). Затемненные «лепестки» показывают предположительное расположение неподеленных электронных пар Bi^{3+} . Эллипсоиды смещений атомов даны с вероятностью 99.9 %.

Выделение в структуре жестких групп выполнено на основе анализа среднеквадратичных амплитуд смещений атомов в направлении связи (тест Хиршвиляда [135]). Результаты теста показали, что жесткими в структуре являются группы BO_3 , а также зонтичные структуры BiO_5 с висмутом в вершине. Хотя атом Bi асимметрично координирован пятью атомами кислорода (рисунок 4.2а) с валентными усилиями 1.32, 2×0.64 и 2×0.26 в.е. и длинами связей Bi-O 1.99, 2×2.26 и 2×2.59 Å, жесткими при этом являются лишь три кратчайшие связи.

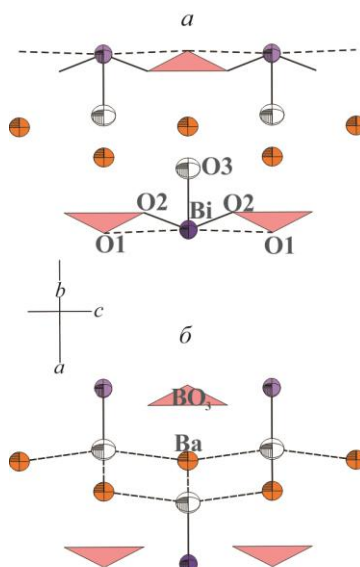


Рисунок 4.2. Структура BaBiVO₄, представленная цепочками из связанных по вершинам жестких групп BO₃ и BiO₃ (a), а также оксоцентрированных тетраэдров OBa₃Bi (б). Эллипсоиды смещений атомов Ba, Bi и O3 приведены с вероятностью 99.9 %.

Температурные зависимости параметров эллипсоидов смещений атомов приведены на рисунке 4.3а. Видно, что смещения атомов бора и кислорода, формирующих жесткий борокислородный треугольник, при нагревании становятся более анизотропными: смещения максимальны перпендикулярно связям В–О и минимальны вдоль них (рисунок 4.3б). Атомы, образующие жесткую связь Bi–O₃, напротив, степень анизотропии своих смещений меняют мало, равно как атом Ba, который вообще не образует жестких связей.

Присутствие дополнительного, не связанного с бором, атома кислорода делает возможным рассмотрение соединения как оксобората. В структуре можно выделить цепочки [O₂Ba₂Bi₂] из связанных по ребрам оксоцентрированных тетраэдров OBa₃Bi (рисунок 4.2б). Примечательно, что такие же цепочки присутствуют в структуре оксоборатов *Me1Me2O*BO₃, где *Me1* = Y, Co, Zr, Ti, Mn, Mg, Fe, Cr, Al, Ga, Sc, Zn, *Me2* = Ca, Mg, Co, Fe, Al, Sc, Ti, Y, Ni, Sc, Zn. Однако по данным проведенного нами анализа жесткостей связей, оксоцентрированные тетраэдры жесткими не являются, так как таковыми в них не являются связи Ba–O. Таким образом, с позиций жестких структурных фрагментов, структура может быть описана именно как образованная цепочками из связанных по вершинам треугольников BO₃ и BiO₃. Похожее описание предложено в [50], где структура рассмотрена как построенная из анионных полимеризованных цепочек [BiVO₄]²⁻.

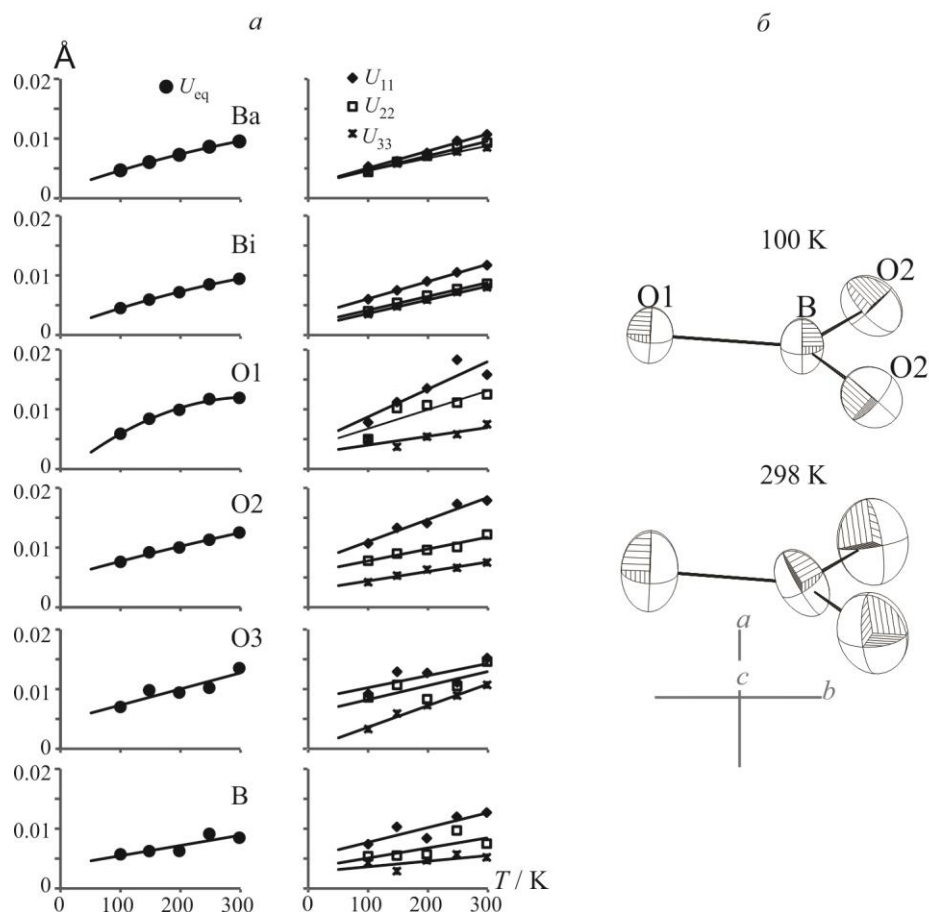


Рисунок 4.3. Температурные зависимости средних значений атомных смещений (а, слева) и параметров анизотропных смещений атомов (а, справа) в структуре BaBiVO_4 . Приведены также эллипсоиды смещений атомов в группе BO_3 при 100 К (б, сверху) и 298 К (б, снизу). Эллипсоиды приведены с вероятностью 99.7 %.

4.2.2. Тепловое расширение

Температурную зависимость параметров и объема элементарной ячейки (рисунок 4.4а) аппроксимировали полиномами второй степени (таблица 4.5), с использованием которых рассчитывали коэффициенты теплового расширения (таблица 4.6). Попытка аппроксимировать температурные зависимости параметров a и b на всем температурном диапазоне единой зависимостью привела к неудовлетворительному результату. Мы построили температурные зависимости коэффициентов теплового расширения (рисунок 4.4б), определенных как $\alpha_T = (1/d_{T-10})(d_T - d_{T-10})/10$ (в данном диапазоне шаг по температуре составлял 10 К). Эти зависимости имеют аномалию, проявленную в изломе при ~ 700 К: коэффициентов α_a – в положительную сторону, а α_b – в отрицательную, выше 823 К расширение вдоль оси b становится

отрицательным. На основании этого параметры a и b аппроксимировали независимо в температурных диапазонах 153–703 и 703–975 К, в то время как параметр c и объем V элементарной ячейки аппроксимировали во всем температурном интервале единым полиномом второй степени.

Тепловое расширение BaBiVO_4 анизотропно: $\alpha_a = 27$, $\alpha_b = 7$, $\alpha_c = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (153 К), при нагревании степень анизотропии возрастает: $\alpha_a = 42$, $\alpha_b = -3$, $\alpha_c = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (973 К). Связь анизотропии теплового расширения со структурой BaBiVO_4 обсуждается в главе 7.

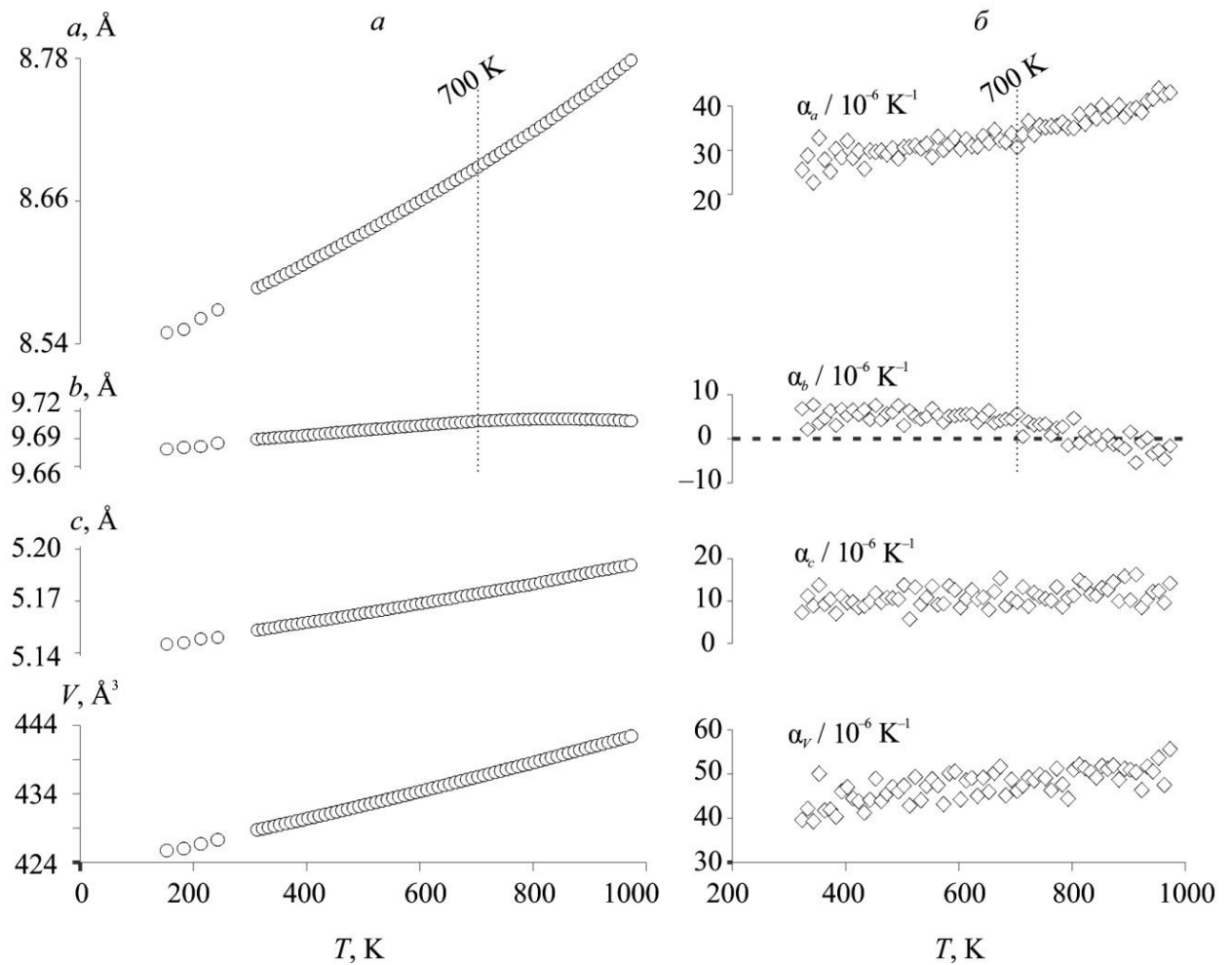


Рисунок 4.4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема (а), а также коэффициентов термического расширения (б). Погрешности определения параметров элементарной ячейки и ее объема значительно меньше использованных символов. Вертикальная пунктирная линия указывает температуру излома зависимостей коэффициентов теплового расширения (см. текст).

Таблица 4.5

Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки BaBiBO_4

Параметр	153–703 К	703–973 К
$a, \text{\AA}$	$8.513+0.000219t+0.000000043t^2$	$8.555+0.000089t+0.000000144t^2$
$b, \text{\AA}$	$9.669+0.000071t-0.000000020t^2$	$9.622+0.000211t-0.000000125t^2$
$c, \text{\AA}$	$5.138+0.000045t+0.000000007t^2$	
$V, \text{\AA}^3$	$423+0.0173t+0.0000027t^2$	

Таблица 4.6.

Коэффициенты термического расширения (α) BaBiBO_4 , 10^{-6} K^{-1} . Среднеквадратичные отклонения коэффициентов составляют менее $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

$T, \text{ K}$ $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	153	200	300	400	500	600	700	800	900	973
α_a	27	28	28	29	30	31	32	37	40	42
α_b	7	7	6	6	5	5	5	1	-2	-3
α_c	9	9	10	10	11	11	11	12	12	12
α_V	43	44	44	45	46	47	48	50	50	51

4.2.3. Комплексный термический анализ

Инконгруэнтное плавление образца [41] сопровождается эндотермическими эффектами при 1043 и 1063 К, небольшой эндоэффект отмечен при 975 К. При 790–820 К происходит малое уменьшение изобарной теплоемкости образца (рисунок 4.5), коррелирующее с изломом температурных зависимостей коэффициентов термического расширения.

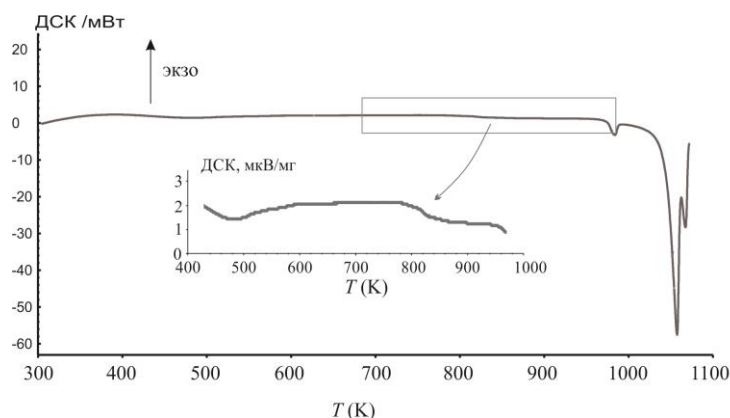


Рисунок 4.5. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии BaBiBO_4 . Низкотемпературная область (300–425 К), а также эндотермические эффекты в области 965–1073 К не показаны, для лучшего масштабирования эффектов при 790–820 К.

4.2.4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости

Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в области температур 300–800 К приведены на рисунках 4.6 и 4.7 соответственно.

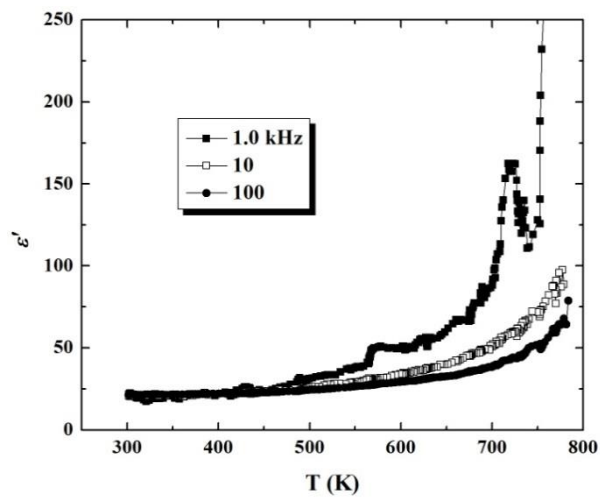


Рисунок 4.6. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости в BaBiVO_4 .

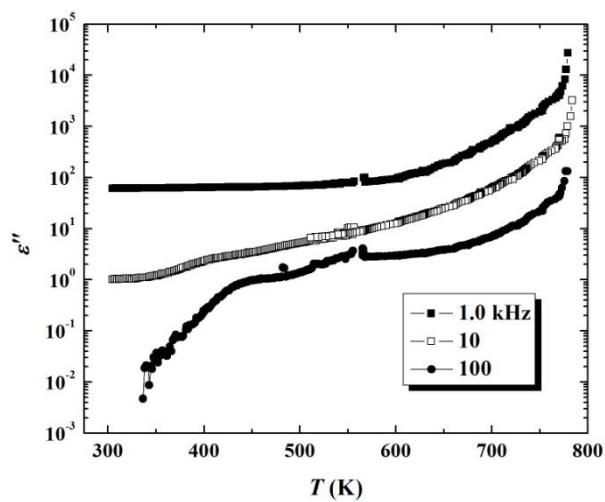


Рисунок 4.7. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости в BaBiVO_4 .

Можно видеть различие в температурном ходе обеих величин $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ при разных частотах. Такое различие, по-видимому, обусловлено существованием проводимости образца, в

том числе на границах зерен. Тогда, согласно соотношению Максвелла-Вагнера [136], мнимая часть диэлектрической проницаемости описывается выражением

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega} + \frac{(\varepsilon_0' - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{(1 - \omega \tau)^2}$$

где ω – угловая частота, $\varepsilon_0' = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, – диэлектрическая проницаемость при $\omega = 0$, – оптическая диэлектрическая проницаемость (при $\omega \rightarrow \infty$), τ – время диэлектрической релаксации. Анализ данных показывает преобладание первого члена указанного соотношения, из которого нами получена удельная проводимость σ_{dc} при комнатной температуре, равная $1.2 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹м⁻¹. При 300–550 К удельная проводимость следует термоактивационному закону $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, где k – постоянная Больцмана, E_a – энергия активации носителей заряда. Согласно нашим оценкам $\sigma_0 = 0.9 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹м⁻¹, $E_a = 0.4$ эВ. Однако при более высоких температурах зависимость $\varepsilon''(T)$ уже не следует термоактивационному закону, и в области температуры 780 К образец переходит в высокопроводящее состояние. В окрестности 720 К в температурном ходе низкочастотной кривой $\varepsilon'(T)$ присутствует аномалия (максимум), возможные причины которой обсуждаются ниже.

4.2.5. О возможных причинах аномалии термического поведения

Аномалия диэлектрической проницаемости образца в области 720 К сопровождается изломом температурной зависимости коэффициентов теплового расширения, а также уменьшением изобарической теплоемкости. Этот эффект связан с фононной подсистемой и может являться фазовым переходом. Выделение в структуре вытянутых вдоль оси c цепочек из связанных по вершинам жестких групп BiO_3 и VO_3 позволяет связать эффект со сдвиговыми деформациями этих цепочек относительно друг друга, что приводит к аномалии термического расширения. Жесткость цепочек может обуславливать невысокое стабильное тепловое расширение в направлении оси c .

4.3. Заключение

Тепловое расширение бората BaBiVO_4 анизотропно, что обусловлено ориентировкой борокислородных групп VO_3 . При 300 К коэффициенты термического расширения составляют

$\alpha_a = 28$, $\alpha_b = 6$, $\alpha_c = 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, при увеличении температуры степень анизотропии возрастает вплоть до отрицательного вдоль направления [010]: $\alpha_a = 42$, $\alpha_b = -3$, $\alpha_c = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при 973 К). В диапазоне температур 700–800 К наблюдается аномалия диэлектрических свойств, сопровождающаяся изломом температурной зависимости коэффициентов теплового расширения и изобарной теплоемкости. Эффект связан с фононной подсистемой и может быть вызван сдвиговыми деформациями цепочек из связанных по вершинам жестких групп BiO_3 и VO_3 .

Глава 5. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ТИПА «ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК» В СЕМЕЙСТВЕ БОРАТОВ $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$

Представлены результаты исследований термического поведения боратов $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$ методами порошковой терморентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Показано, что при 775 ± 20 °C (Sc) и 375 ± 30 °C (Y) наблюдается полиморфный переход с двукратным сокращением объема элементарной ячейки. Новые полиморфные модификации являются твердыми растворами $(\text{Ba}, \text{Na})_2\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$ с разупорядоченным распределением атомов Ba и Na. Рассчитаны главные значения тензора термического расширения полиморфных модификаций $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$. Поликристаллические образцы $\text{YBaNa}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ синтезированы группой проф. А.Е. Коха (Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск) и предоставлены нам для исследования термического поведения.

5.1. Эксперимент

Высокотемпературная порошковая рентгенография. Высокотемпературная порошковая рентгенография проведена на дифрактометре STOE STADI P, интервал температур 20–900 °C, нагревали с шагом по температуре 25 °C для $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ во всем интервале температур исследования и 50 °C для $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ в интервале 20–750 °C и 10 °C в диапазоне 750–900 °C. При каждой температуре параметры элементарной ячейки определяли методом наименьших квадратов. Аппроксимация температурной зависимости параметров ячейки проводилась полиномами первого и второго порядка. По полученным полиномам вычисляли коэффициенты теплового расширения α и строили фигуры α с использованием программ DTC и DTP [129].

Комплексный термический анализ. Измерения выполнялись на приборе STA 429 CD NETZSCH (ДСК и ТГ), нагревали со скоростью 20 °C/мин в динамической атмосфере воздуха (поток 40 см³/мин) от комнатной температуры до 1300 °C и 1364 °C для $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ соответственно. Масса спрессованной в таблетку пробы составляла около 50 мг; эталонная кювета и кювета с пробой имели одинаковую массу и были изготовлены из Al_2O_3 .

Температура тепловых эффектов на кривых ДСК определялась по началу изгиба температурной кривой, и, соответственно, по изменению ее первой производной по температуре.

Отжиг и закалка. Отжиг выполнялся в электрической печи при 1140 °С в течение 10 часов только для $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ с целью изучения твердофазного разложения этого соединения (другое соединение $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ начинало разлагаться уже в ходе терморентгенографического эксперимента).

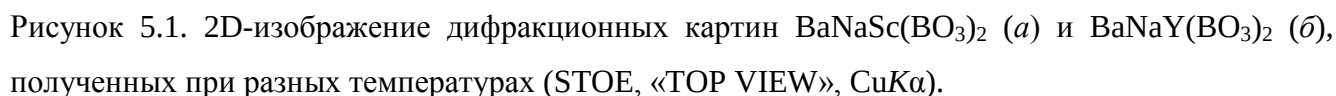
5.2. Результаты

5.2.1. Высокотемпературная порошковая рентгенография

Визуальный подход. Анализируя изменения дифракционной картины исследуемых соединений с повышением температуры (рисунок 5.1), можно качественно охарактеризовать термическое поведение. Видно, что с повышением температуры на дифракционной картине $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ (рисунок 5.1а) при температуре 775 ± 20 °С исчезают все рефлексы hkl , для которых l нечетно (сплошная линия на рисунке). Это говорит о сокращении элементарной ячейки в два раза вдоль оси c , что позволяет предположить существование полиморфного перехода. Исчезновение рефлексов лишь завершает процесс, о чем свидетельствует постепенное уменьшение интенсивности таких рефлексов еще начиная с 550 ± 20 °С (пунктирная линия на рисунке 5.1а). Атомно-молекулярная природа этого процесса обсуждается ниже.

Аналогично изменяется дифракционная картина $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$. С повышением температуры (рисунок 5.1б), здесь также исчезают все рефлексы hkl с нечетными l при температуре 375 ± 30 °С, что является следствием полиморфного перехода с двукратным сокращением ячейки. При дальнейшем нагревании выше 770 °С интенсивность всех рефлексов уменьшается, при этом появляются пики Y_2O_3 , что указывает на твердофазное разложение исходного соединения при 770 ± 10 °С.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки. Температурные кривые имеют сложный характер. В соответствии с изменением наклона температурных кривых параметров ячейки (рисунок 5.2), обусловленных визуально выявленными закономерностями (рисунок 5.1), выполнена аппроксимация зависимостей полиномами первого и второго



Тепловое расширение $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ может быть описано несколькими прямолинейными участками (рисунок 5.2а). До 550 °С изменение параметров линейно, параметр c возрастает более резко по сравнению с параметром a (напомним, что при этой температуре начинают ослабевать рефлексы hkl с нечетным l). Выше 550 °С с ослаблением интенсивности рефлексов hkl с нечетным l начинает изменяться наклон кривых температурной зависимости параметров, причем расширение резко ослабевает вдоль оси c и практически прекращается вдоль a . В интервале 675–775 °С расширение практически прекращается вдоль c и усиливается вдоль a , дальнейших изгибов кривых не отмечено.

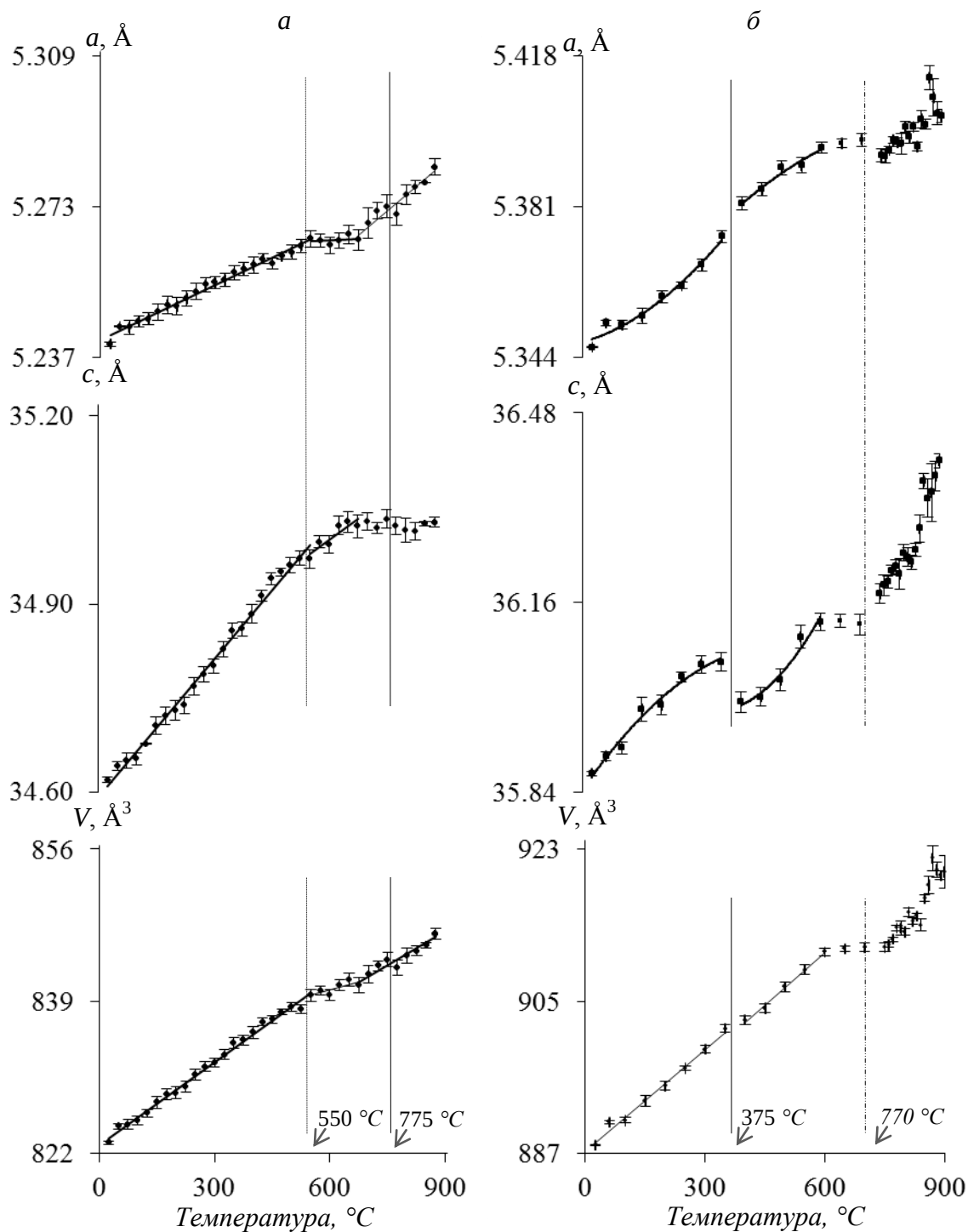


Рисунок 5.2. Температурные кривые параметров элементарной ячейки BaNaSc(BO₃)₂ (а) и BaNaY(BO₃)₂ (б).

Борат BaNaY(BO₃)₂ во всех интервалах температур расширяется нелинейно, причем до 375±30 °С зависимость параметра a оказывается возрастающей (выпуклость книзу), а для параметра c – затухающей (выпуклость кверху), вследствие чего объемное расширение оказывается практически линейным. Выше 375 °С температурная зависимость параметров

ячейки резко меняется – затухает вдоль a и возрастает вдоль c , это коррелирует с исчезновением пиков типа hkl с нечетным l (см. выше)². Природа этой особенности термического поведения $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ будет пояснена на рисунке 5.4 и в тексте к нему. В интервале 600–770 °С структура практически перестает расширяться. Выше 770 °С начинается твердофазное разложение $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ (см. рисунок 5.1б и параграф 5.3.2), соответственно в двухфазной области аппроксимация не проводилась. Из-за ослабления рефлексов в этой области резко возрастают ошибки определения параметров ячейки.

Таблица 5.1

Температурная зависимость параметров гексагональной ячейки
 $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$

Параметр	$\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$	$\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$
	20–550 °С	20–375 °С
$a_t, \text{\AA}$	$5.241 + 0.000044t$	$5.3477 + 0.0000276t + 0.0000001263t^2$
$c_t, \text{\AA}$	$34.591 + 0.000731t$	$35.843 + 0.000971t - 0.000000955t^2$
$V_t, \text{\AA}^3$	$822.9 + 0.0309t$	$887.72 + 0.03297t + 0.00001960t^2$
	550–675 °С	375–700 °С
$a_t, \text{\AA}$	5.265	$5.3345 + 0.0001525t - 0.0000000857t^2$
$c_t, \text{\AA}$	$34.74 + 0.0004t$	$36.223 - 0.001482t + 0.000002229t^2$
$V_t, \text{\AA}^3$	$833.22 + 0.012t$	$892.79 + 0.01341t + 0.00002798t^2$
	675–900 °С	600–700 °С
$a_t, \text{\AA}$	$5.214 + 0.00008t$	$5.334 + 0.00015t^2$
$c_t, \text{\AA}$	35.03	36.13
$V_t, \text{\AA}^3$	$824.0 + 0.025t$	$892.8 + 0.013t$

Таким образом, температурная зависимость параметров обоих соединений (рисунок 5.2), как и внешний вид термических изменений дифракционной картины (сравни рисунок 5.1а и б), имеет общие черты. Сначала резко возрастает параметр c и медленнее a , выше, в области ослабления интенсивности и исчезновения рефлексов с hkl с нечетным l , характер температурной зависимости резко меняется – структура практически не расширяется вдоль c .

5.2.2. Комплексный термический анализ

Результаты ДСК и ТГ измерений $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ приведены на рисунке 5.3а. При 819 °С наблюдается эндотермический эффект, осложненный слабым эффектом при 841 °С, который

² Нелинейность вдоль осей a и c меняет знак, и объемное расширение вновь почти постоянно.

выражен в недостаточно разрешенном плече (выноски на рисунке 5.3а). При температуре 1007 °С начинается интенсивная потеря массы, а при 1175 °С фиксируется сильный эндотермический эффект.

Результаты ДСК и ТГ $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ приведены на рисунке 5.3б. При 775 °С регистрируется начало слабого эндотермического эффекта, после которого при 812 °С фиксируется еще более слабый экзотермический эффект. При температуре 999 °С начинается интенсивная потеря массы, сопровождаемая затяжным эндотермическим эффектом в интервале 990–1134 °С.

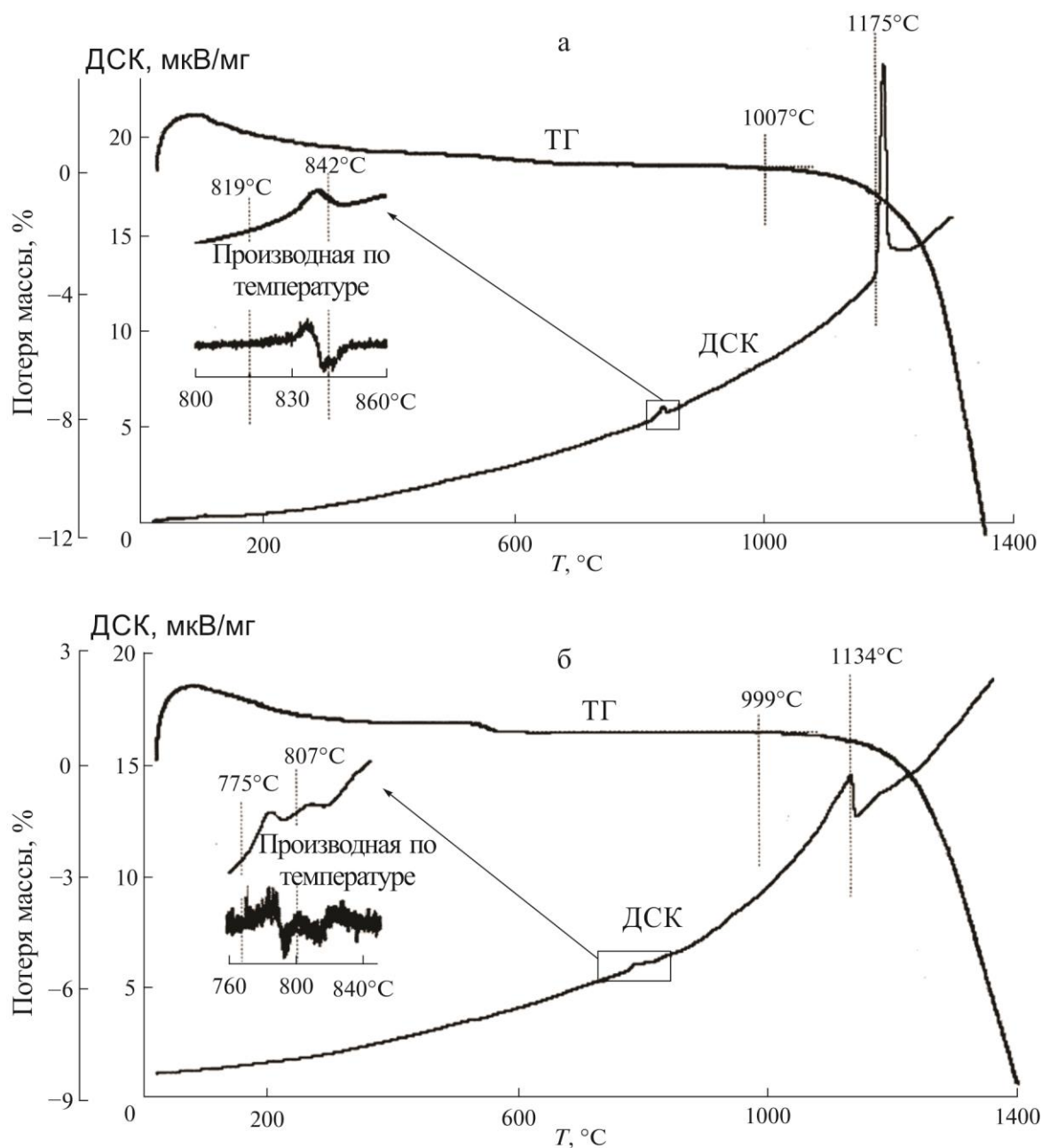


Рисунок 5.3. Температурные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ (а) и $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ (б).

5.2.3. Отжиг и закалка

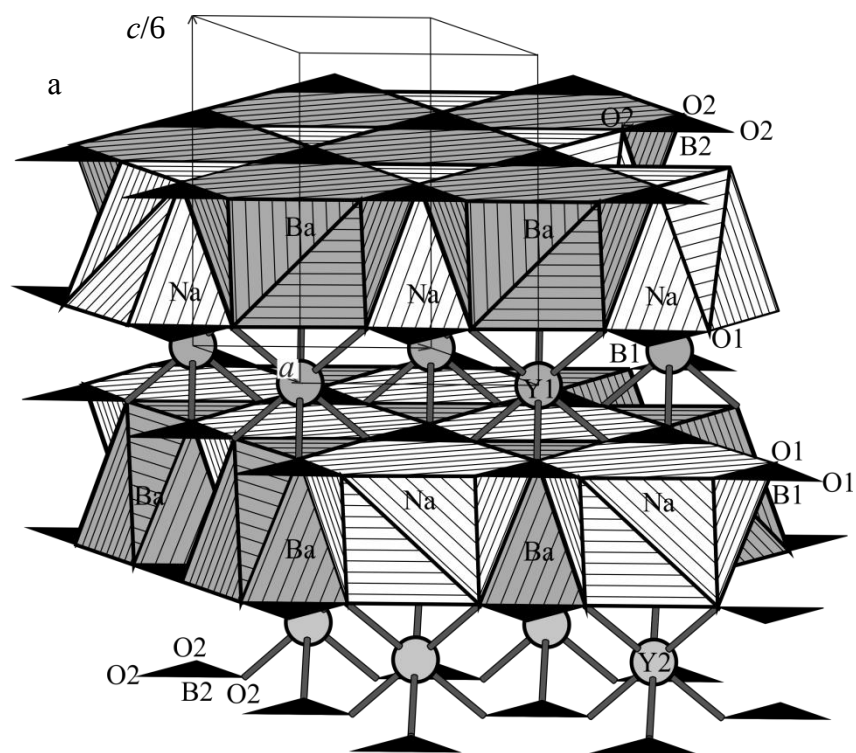
После отжига $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ при 1140°C в течение 10 ч. в пробе обнаружена примесь Sc_2O_3 (5–10 %), что говорит о протекании твердофазного разложения. Таким образом, тепловые эффекты при $819\text{--}841^\circ\text{C}$ (Sc) и $775\text{--}807^\circ\text{C}$ (Y) могут соответствовать началу твердофазного разложения с выделением кристаллического оксида Sc_2O_3 или Y_2O_3 и газовой фазы, предположительно в форме NaBO_2 .

5.3. Обсуждение

5.3.1. Процессы порядок–беспорядок

Основу структуры этих соединений составляют изолированные борокислородные треугольники, ориентированные перпендикулярно оси третьего порядка (рисунок 5.4а). Между ними, в октаэдрической координации атомами кислорода, расположены атомы Sc (Y), а в девятёрной и шестёрной координациях – атомы Ba и Na соответственно. Атомы B, O, Sc(Y) в этом структурном типе занимают по две системы независимых позиций, смещённых друг относительно друга приблизительно на 0.5 периода c . Атомы Ba и Na занимают по одной системе неэквивалентных позиций, взаимное смещение которых также составляет приблизительно 0.5 периода c .

Двукратное сокращение ячейки, установленное по исчезновению рефлексов hkl с нечётными l (рисунок 5.1), можно представить себе как объединение парных неэквивалентных позиций атомов B, O, Sc(Y) в одну систему позиций, при этом атомы Na и Ba должны разупорядочиться, тогда их позиции станут эквивалентными, и ячейка сократится вдоль оси c в два раза. По сути, речь идет об изоморфных замещениях Ba–Na, происходящих без изменения химического состава соединения, то есть об автоизоморфизме. Чтобы убедиться в возможности такого разупорядочения, рассмотрим окружение атомов натрия и бария: координационный полиэдр Ba – девятивершинник, Na – гексагон, над которым и лежит атом натрия (рисунок 5.4б). Расширяя координационную сферу Na, убеждаемся в наличии трех более удаленных атомов кислорода (связи Na–O для них указаны штриховыми линиями на рисунке 5.4б),



б

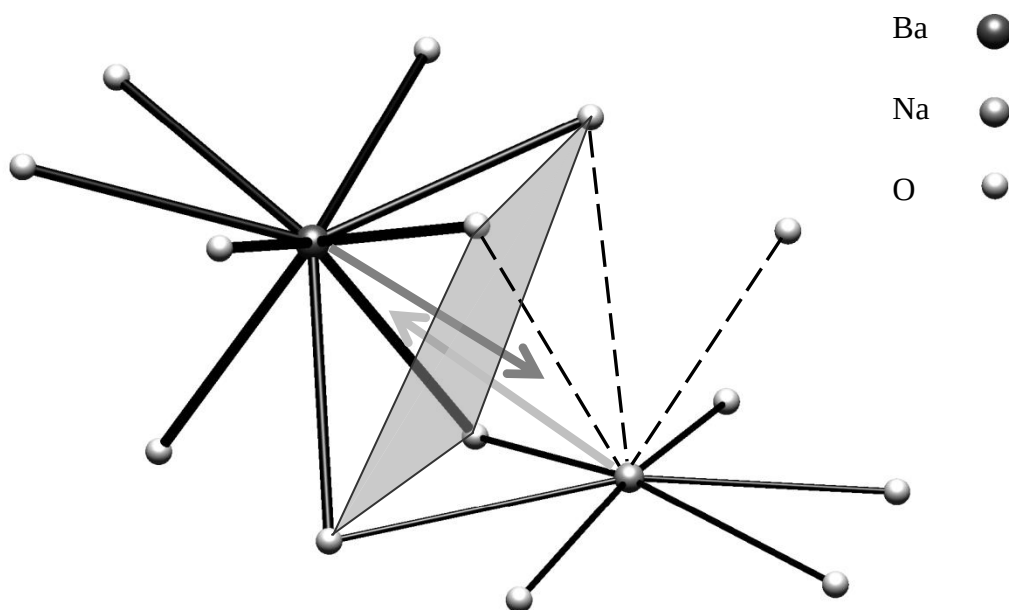


Рисунок 5.4. Сочленение полиэдров BaO_9 и NaO_9 по общей грани ($3.4 \times 3.4 \text{ \AA}^2$) в структурах $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$:

a – слой полиэдров;

б – два полиэдра (показаны связи Ba-O ($3 \times 2.781, 3 \times 2.783, 3 \times 2.825 \text{ \AA}$) и Na-O ($3 \times 2.461, 3 \times 2.823, 3 \times 3.335 \text{ \AA}$) в структуре $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$, а также Ba-O ($3 \times 2.821, 3 \times 2.822, 3 \times 2.822 \text{ \AA}$) и Na-O ($3 \times 2.650, 3 \times 2.777$ и $3 \times 3.174 \text{ \AA}$) в $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$)

которые делают координацию Na сходной с координацией бария (рисунок 5.4). Видно, что полиэдры BaO_9 и NaO_9 граничат по общей грани размером $3.4 \times 3.4 \text{ \AA}^2$. С повышением температуры колебания центральных атомов усиливаются настолько, что начинаются их взаимные перескоки. Это приводит к разупорядочению атомов Ba и Na, их позиции становятся эквивалентными.

Сопоставим длины связей атомов бария и натрия с кислородом. По данным [137], средняя по многим соединениям длина связи $\langle \text{Ba-O} \rangle$ равна $2.738 \text{ \AA}$; близкие значения встречаем в $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ – 2.796 и в $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ – $2.822 \text{ \AA}$. Усредненная длина связи $\langle \text{Na-O} \rangle$ составляет $2.336 \text{ \AA}$; для шестивершинников NaO_6 в $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ измерены значения 2.642 и $2.714 \text{ \AA}$ соответственно – казалось бы, заметно меньшие значения, чем для связей Ba–O. Но следует учитывать, что натрий расположен фактически в 9–вершиннике NaO_9 со средними межатомными расстояниями 2.873 (Sc) и $2.867 \text{ \AA}$ (Y), близкими к среднему для бария. Именно эта особенность данной структуры – топологическое и размерное подобие полиэдров BaO_9 и NaO_9 – и создает предпосылки для разупорядочения таких различных по размеру ионов, как Ba^{2+} ($R = 1.61 \text{ \AA}$ для к. ч. 9) и Na^+ ($R = 1.16 \text{ \AA}$ для к. ч. 6 и 1.38 для к. ч. 9) [132].

На рисунке 5.4б представлены лишь два координационных полиэдра BaO_9 и NaO_9 с их общей гранью. Реально же каждый девятивершинник BaO_9 сопряжен гранями с несколькими полиэдрами NaO_9 и наоборот (рисунок 5.4а). В результате формируются слои из таких связанных гранями девятивершинников, что способствует разупорядочению Ba–Na в пределах слоя.

В ходе формирования общей системы позиции Ba и Na, соответствующие длины связей Ba–O и Na–O сближаются между собой. Это и вызывает изменения на температурных кривых ячейки обоих соединений. Завершение статистического разупорядочения, проявляющееся в исчезновении рефлексов hkl с нечетными l , обозначено сплошными вертикальными линиями на рисунке 5.2 при $775 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и при $375 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$. Так формируется твердый раствор $(\text{Ba},\text{Na})_2\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$. Этот твердый раствор со статистическим распределением Ba и Na в одной системе позиций, образуется в некоторой температурной области через твердые растворы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{RE}(\text{Ba}_x\text{Na}_{1-x})(\text{BO}_3)_2$, где x меняется от 0 при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ до 0.5 при $770 \text{ }^\circ\text{C}$ для Sc и от 0 ниже $300 \text{ }^\circ\text{C}$ до 0.5 при $375 \text{ }^\circ\text{C}$ для Y (начало разупорядочения четко не фиксируется). Начало формирования твердого раствора установлено по ослаблению рентгеновских рефлексов hkl с нечетным l . При высоких температурах формируются новые полиморфные модификации – твердые растворы с двукратно сокращенной ячейкой.

5.3.2. Твердофазное разложение и плавление

При температурах 819–841 °С для Sc-бората и при 775–812 °С для Y-бората, по-видимому, начинаются процессы твердофазного разложения с выделением RE_2O_3 , $RE = Sc, Y$ и газовой фазы, хотя интенсивные потери массы, обусловленные потерей летучих компонент, фиксируются несколько выше (см. рисунок 5.3): для Sc-бората при 1007 °С и для Y-бората при 999 °С.

Скорость разложения $BaNaY(BO_3)_2$ значительно выше, чем $BaNaSc(BO_3)_2$, поэтому, нагревая с высокой скоростью (ДСК), имеем инконгруэнтное плавление Y-бората и конгруэнтное Sc-бората.

5.3.3. Разложение термических преобразований на компоненты

Если при изменении температуры в веществе происходит более одного процесса, можно определить вклад каждого из них в тепловое расширение путем исследования температурных зависимостей параметров элементарной ячейки. Такое разложение может быть продемонстрировано на примере параметра c бората $BaNaSc(BO_3)_2$ (рисунок 5.5). Проводя аппроксимацию данной температурной зависимости параметра c полиномиальной кривой второго порядка, лишь немногим отличающейся от прямой линии, видим что при 450 °С начинается, а при 550 °С становится весьма значимым отклонение экспериментальных точек от этой кривой. Экстраполируя кривую второго порядка в высокотемпературную область (штриховое продолжение), получаем ожидаемую зависимость для того случая, при котором происходило бы только термическое расширение. Реально же, на тепловое расширение накладывается процесс разупорядочения атомов Ba и Na, в результате чего участок кривой, заключенный между 450 и 775 °С, отражает протекание двух процессов – термического расширения и автоизоморфного замещения Ba–Na. Вклад замещения при некоторых температурах помечен стрелками. Видно, что при каждой температуре замещение бария натрием в позициях Ba и натрия барием в позициях Na приводит к сжатию структуры вдоль оси c .

Отметим, что температура процесса разупорядочения зависит, по крайней мере, от двух обстоятельств. Во-первых, от энергии теплового движения, которую должен приобрести атом для преодоления барьера, разделяющего две позиции. В рассматриваемом примере атом Ba или

Na должен обладать энергией, достаточной для того, чтобы «проскочить» через «окно» (затемненное на рисунке 5.4б). Во-вторых, само окно не фиксировано по форме и размеру. Четыре атома кислорода, лежащие в вершинах окна, также непрерывно колеблются. В некоторый момент, смещаясь в противоположных направлениях, они могут «открыть эту форточку» при достаточно низкой температуре. Нельзя исключать, что частично разупорядочение $Ba \leftrightarrow Na$ на уровне отдельных атомов осуществляется и при комнатной температуре.

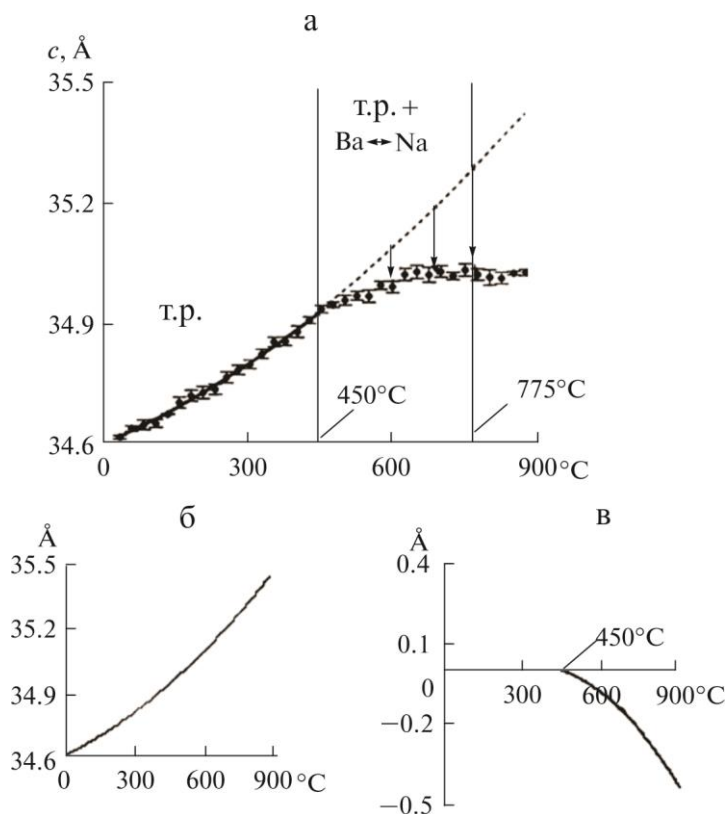


Рисунок 5.5. Разложение температурного изменения параметра c ячейки бората $BaNaSc(BO_3)_2$ (а) на компоненты: термическое расширение (б) и сжатие за счет $Ba \leftrightarrow Na$ разупорядочения (в).

Величина стрелок демонстрирует вклад разупорядочения $Ba \leftrightarrow Na$ в термическое поведение соединения.

5.3.4. Принцип сопоставительной кристаллохимии

Термическое поведение этих изоструктурных соединений подтверждает принцип сопоставительной кристаллохимии о подобии деформаций разной природы: изоморфное замещение катиона с меньшим радиусом на катион с большим радиусом действует на

кристаллическую структуру аналогично росту температуры [14]. Именно поэтому формирование твердого раствора и начало твердофазного разложения $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ происходят при более высокой температуре, чем аналогичные процессы в $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$; ведь $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ ($R_Y^{3+} = 1.04 \text{ \AA}$) является в некотором роде «нагретым» аналогом $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$, ($R_{\text{Sc}}^{3+} = 0.88 \text{ \AA}$).

5.4. Заключение

Бораты $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$ демонстрируют полиморфный переход при $775 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sc) и $375 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Y) типа «порядок-беспорядок». Новые полиморфные модификации являются твердыми растворами $(\text{Ba}, \text{Na})_2\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$ с разупорядоченным распределением атомов Ba и Na, а элементарная ячейка характеризуется уменьшенным вдвое параметром c . Переход проявляется в «особых точках» на кривых теплового расширения и в тепловых эффектах по данным ДСК. Рассчитаны главные значения тензора термического расширения полиморфных модификаций $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ при $20\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, на кривых теплового расширения присутствуют особые точки. Твердые растворы стабильны приблизительно до $819 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sc) и $770 \text{ }^\circ\text{C}$ (Y), выше начинается твердофазное разложение этих фаз с выделением кристаллического оксида RE_2O_3 ($RE = \text{Sc}, \text{Y}$) и газовой фазы, предположительно в форме NaBO_2 .

Глава 6. НЕСОРАЗМЕРНО-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$

Изложены результаты определения несоразмерно-модулированных структур твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ в политермическом разрезе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8\text{--Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ системы $\text{SrO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Кристаллическая структура описана в (3+2)-мерной пространственной группе симметрии $Pnma(0\beta\gamma)000(0\bar{\beta}\gamma)000$ хотя альтернативно кристалл может быть описан как двойник, образованный моноклинными доменами со структурой, требующей описания в (3+1)-мерной пространственной группе симметрии $P2_1/n(0\beta\gamma)$. По всей видимости, в настоящей работе описан первый пример боросиликатов, обладающих несоразмерно-модулированной структурой. Монокристаллы получены О.Л. Белоусовой (ИХС РАН), рентгеноструктурный анализ выполнен под руководством д.ф.-м.н. Н.Б. Болотиной (ИК РАН).

6.1. Рентгеноструктурный анализ

6.1.1. Монокристалльная дифрактометрия

Часть монокристалльных рентгендифракционных экспериментов (дифрактометр STOE IPDS II, излучение $\text{Mo K}\alpha$) выполнена к.г.-м.н. М. Г. Кржижановской, дополнительные эксперименты выполнены автором на дифрактометре Bruker Карра Apex Duo (излучение $\text{Mo K}\alpha$). Данные обоих монокристалльных экспериментов кристаллов $x = 0.78$ сопоставимы, однако данные, полученные на дифрактометре Bruker, демонстрируют немного более высокие факторы сходимости, что связано с проблемами при измерении интенсивностей сателлитов (см. ниже), за исключением кристаллов состава $x = 0.28$. Ниже представлены результаты изучения кристаллов состава $x = 0.53$ и 0.78 на дифрактометре STOE IPDS II и состава $x = 0.28$ – на дифрактометре Bruker Карра Apex Duo.

В измеренные интенсивности рефлексов введены поправки на фактор Лоренца и поляризации. Для $x = 0.28$ эта процедура выполнялась с использованием программы SADABS

[138], а для $x = 0.53$ и 0.78 поправка на поглощения вводилась с учетом формы кристаллов (программа X-Area (Stoe) [139]. Помимо брэгговских рентгенодифракционных рефлексов были обнаружены дополнительные рефлексы – сателлиты, индиферирование которых выполнено с использованием векторов $\mathbf{q}_1(0\beta\gamma)$ и $\mathbf{q}_2(0-\beta\gamma)$, где $\beta = 0.033(5)$, $\gamma = 0.418(7)$ для $x = 0.53$ и $\beta = 0.041(3)$, $\gamma = 0.378(4)$ для $x = 0.78$ (рисунок 6.1).

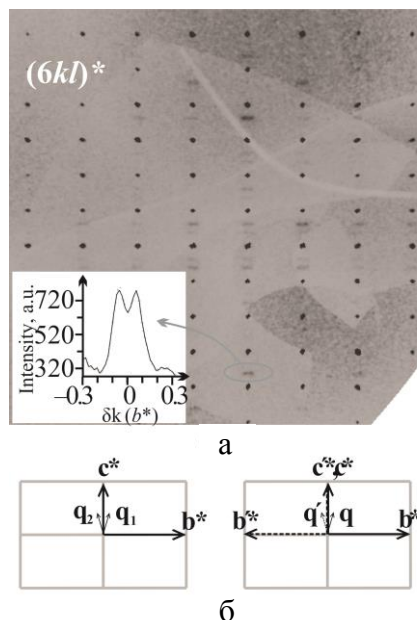


Рисунок 6.1. Сечение $h = 6$ реконструированного обратного пространства кристалла твердого раствора $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.78$ (а). Частично перекрывающиеся профили сателлитов с индексами $60\text{--}410$ и $60\text{--}401$ показаны в левом нижнем углу. Кристалл может быть описан либо как ромбический, периодичный в $(3+2)$ -мерном пространстве, либо как двойник, образованный развернутыми около оси c на 180° моноклинными доменами, периодичными в $(3+1)$ -мерном пространстве.

Измерение интенсивностей сателлитов. При измерении интенсивностей сателлитов возник ряд трудностей. В связи с малым значением β -компоненты $\mathbf{q}$ -вектора, сателлиты с индексами $(h, k, l, 1, 0)$ и $(h, k, l, 0, 1)$ частично перекрываются, равно как сателлиты с индексами $(h, k, l, -1, 0)$, $(h, k, l, 0, -1)$, что хорошо видно на рисунке 6.1а. В ходе измерения интенсивностей главной проблемой было то, что рассчитанные положения масок интеграции были столь близки друг другу (рисунок 6.2а), что большинство масок перекрывались и более половины сателлитов оказывались исключенными из процесса уточнения. Сателлиты имели диффузную форму, поэтому уменьшение размера масок не помогло преодолеть эту трудность (рисунок 6.2б). Решение проблемы было найдено путем небольшого увеличения β -компоненты вектора $\mathbf{q}$ (например 0.08 вместо 0.04) при расчете положений масок интеграции. В результате

интенсивности сателлитов были успешно измерены с использованием маски достаточно большого размера (рисунок 6.2в).

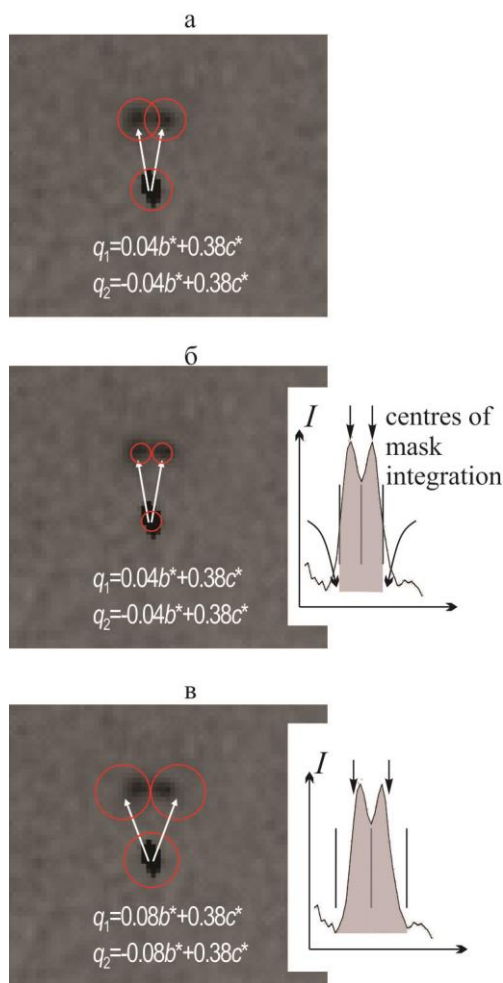


Рисунок 6.2. Маски интеграции, использованные при измерении интенсивностей сателлитов ($x = 0.78$). Рассчитанные положения маски сателлитов были столь близки друг другу, что большинство масок перекрывались (а). Уменьшение размера масок не помогло решению этой проблемы (б, слева) в связи с диффузной формой сателлитов. Правая часть рисунка демонстрирует области, которые не охвачены маской интеграции (показано стрелками). Для решения проблемы β -компонента $\mathbf{q}$ -вектора была немного увеличена (например 0.08 вместо 0.04). В результате интенсивности сателлитов были измерены с использованием неперекрывающихся масок достаточного размера (в).

Кристаллы состава $x = 0.28$ имели низкое качество и отобрать монокристалл не удалось, равно как и измерить значение $\mathbf{q}$ вектора. Отобранное зерно в результате было описано как система из двух доменов, которые повернуты друг относительно друга на $\sim 2.7^\circ$. Интенсивности рефлексов были измерены соответствующим образом как для сростка из двух доменов с использованием программного комплекса APEX2 [138], а структура описана как трехмернопериодичная.

6.1.2. Выбор симметрии и детали уточнения

Модель описания в (3+2)-мерном пространстве. Кристаллическая структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ромбическая, может быть описана в (3+2)-мерном пространстве с пространственной группой симметрии $Pnma(0\beta\gamma)000(0\bar{\beta}\gamma)000$ и векторами модуляции $\mathbf{q}_1(0\beta\gamma)$ и $\mathbf{q}_2(0-\beta\gamma)$ (рисунок 6.1a). Однако смешанные сателлиты с индексами $(h, k, l, \pm 1, \pm 1)$ не могут наблюдаться в связи с низкой интенсивностью. Согласно нашей структурной модели, интенсивность таких сателлитов будет в 50–100 раз меньше, чем у наиболее интенсивных сателлитов (интенсивность которых сама по себе составляет не более $\sim 7\sigma(I)$).

Модель описания в (3+1)-мерном пространстве. Невозможность наблюдения смешанных сателлитов – прямого доказательства (3+2) размерности модуляции заставило нас проверить альтернативную модель, предполагающую, что кристалл на самом деле является двойником, образованным доменами с (3+1) размерностью модуляции. При этом симметрия доменов моноклиная, а пространственная группа – $P2_1/n(0\beta\gamma)$ (подгруппа $Pnma(0\beta\gamma)000(0\bar{\beta}\gamma)000$). Домены могут быть связаны плоскостью зеркального отражения перпендикулярно осям b или c , попытки уточнить структуру с использованием двойниковых матриц $(-100/010/00-1)$ или $(-100/0-10/001)$ привели к идентичным результатам и ось c была выбрана в качестве двойникового элемента для уточнения и последующего анализа и сравнения результатов.

Выбор модели описания. Сравнение результатов уточнения в обеих моделях (моноклиного (3+1)-мерного двойника и ромбического (3+2)-мерного кристалла) представлено в таблице 6.1. Измерено лишь несколько рефлексов с интенсивностью $I \leq 4\sigma(I)$, которые запрещены в группе $Pnma$, но разрешены в $P2_1/n$, однако статистически эти рефлексы не значимы. Число уточняемых параметров в (3+1)-модели (47 для $x = 0.28$, 48 для $x = 0.53$ и 49 для $x = 0.78$) лишь немного выше, чем в (3+2)-мерной структурной модели (29 для $x = 0.28$ и 35 для $x = 0.53, 0.78$). При этом факторы расходимости в моноклинной модели ($R_{obs} = 0.074, 0.053, 0.073$ для $x = 0.28, 0.53, 0.78$ соответственно) лишь немного меньше, чем факторы расходимости в ромбической модели ($R_{obs} = 0.077, 0.061, 0.081$ для $x = 0.28, 0.53, 0.78$ соответственно). Недостатком (3+1)-мерной структурной модели являются также физически нереальные длины связей В–О и Si–О. Объемы двойниковых доменов, полученные в ходе уточнения в (3+1)-мерной структурной модели, практически равны, что также указывает на преимущество ромбической модели.

Данные терморентгенографии для подтверждения ромбической симметрии. Для подтверждения того, что твердые растворы действительно являются ромбическими, мы попытались уточнить их параметры ячейки по порошковым терморентгеновским данным методом Ритвельда (с использованием программы RTT [127]) в предположении, что структура

все-же моноклинная. Подробное описание эксперимента дано в главе 7. В качестве стартовой мы использовали моноклинную структурную модель. Это позволило нам тем самым оценить предполагаемый угол моноклинности и определить его возможную температурную зависимость (рисунок 6.3). Видно, что во всем температурном диапазоне вплоть до 1020 К этот угол близок к 90° и его кажущееся изменение составляет не более 0.03° (при погрешности $\pm 0.02^\circ$). Согласно [14] на сходных температурных интервалах наименьшие известные изменения углов моноклинности составляют не менее $0.1\text{--}0.3^\circ$. Следует также отметить, что анализ терморентгеновских данных не демонстрировал какого-либо характерного изменения полуширин рефлексов (которое могло бы быть связано с их моноклинным расщеплением), при нагревании не наблюдалось появления или исчезновения рефлексов. Таким образом, данные высокотемпературной порошковой рентгенографии, так же как и данные, полученные на монокристаллах, убедительно показывают, что твердые растворы ромбические. Обсуждение теплового расширения $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ и обусловленности анизотропии теплового расширения кристаллической структурой дано в главе 7, там же приведены значения коэффициентов теплового расширения.

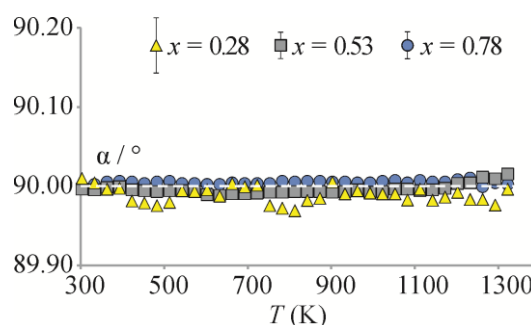


Рисунок 6.3. Температурная зависимость рассчитанного угла моноклинности твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. Значения получены методом Ритвельда с использованием стартовой моноклинной структурной модели. Во всем температурном диапазоне значения угла близки 90° , что подтверждает ромбическую симметрию твердых растворов. Средние значения погрешностей изображены в верхней части рисунка.

Примеры модулированных кристаллов с неоднозначной дифракционной картиной весьма распространены. Известны случаи, когда дифракционная картина может быть интерпретирована и как полученная от (3+2)-мерного модулированного кристалла, и как от (3+1)-мерного двойника, как например в [140]. Одной из основных предпосылок к этому может являться наличие полиморфного перехода, которого мы по данным дифференциальной сканирующей калориметрии [106] и данным терморентгенографии (см. главу 7) не наблюдали.

Результаты уточнения кристаллической структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$

в моноклинной и ромбической моделях

$x = 0.28$		
Группа симметрии	$P2_1/n$	$Pnma$
Число уточняемых параметров	47	29
R_{int}	0.099	0.107
$R[F^2 > 3\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.074, 0.093, 1.94	0.077, 0.091, 2.34
$\langle \Delta \rangle_{\text{max}}, \langle \Delta \rangle_{\text{min}} (\text{e } \text{\AA}^{-3})$	4.12, -4.42	3.58, -5.04
$x = 0.53$		
Группа симметрии	$P2_1/n(0\beta\gamma)$	$Pnma(0\beta\gamma)000(0\bar{\beta}\gamma)000$
Число уточняемых параметров	48	35
R_{int}	0.052	0.054
$R[F^2 > 3\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.053, 0.059, 2.20	0.061, 0.068, 2.35
$\langle \Delta \rangle_{\text{max}}, \langle \Delta \rangle_{\text{min}} (\text{e } \text{\AA}^{-3})$	1.60, -0.64	2.53, -1.59
$x = 0.78$		
Группа симметрии	$P2_1/n(0\beta\gamma)$	$Pnma(0\beta\gamma)000(0\bar{\beta}\gamma)000$
Число уточняемых параметров	49	35
R_{int}	0.080	0.087
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.073, 0.079, 2.47	0.081, 0.083, 2.64
$\langle \Delta \rangle_{\text{max}}, \langle \Delta \rangle_{\text{min}} (\text{e } \text{\AA}^{-3})$	1.69, -2.01	2.91, -3.16

Принимая во внимание все вышесказанное, мы пришли к заключению, что ромбическая (3+2)-мерная структурная модель выглядит наиболее предпочтительной для описания этих твердых растворов.

Уточнение кристаллической структуры твердых растворов. Уточнение кристаллической структуры всех твердых растворов проводили с использованием программного пакета JANA2006 [121]. Условия рентгеноструктурного эксперимента и детали уточнения даны в таблице 6.2. При уточнении структуры в качестве стартовых использовали координаты атомов структуры $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [101]. В конечной модели лишь атомы Sr, O3 для $x = 0.53$ и только Sr в структуре $x = 0.28, 0.78$ были уточнены в анизотропном приближении. Позиции атомов B и Si расщеплены, мы не исключаем вхождения B в позицию Si (что, в сущности, означает присутствие бора в тетраэдрической координации), однако попытка такого уточнения не привела к уменьшению параметров расходимости. Расщепленная в стартовой модели позиция O3/O5 (как в $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$) заменена единой позицией O3.

В структурах крайних членов ряда $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ – $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, позиции стронция и апикальных атомов кислорода заселены полностью. Однако при этом позиции В, Si и мостиковая позиция атома кислорода в структуре $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ имеют неполную заселенность, в отличии от $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Заселенности этих позиций меняются с составом твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$: принимая во внимание состав ячейки, нетрудно определить заселенности позиций В, Si и O2 как $1/3+x/6$, $1/6-x/6$ и $1/3-x/12$ соответственно. Заселенность этих позиций для твердых растворов бралась согласно указанным выражениям и не уточнялась. В целом, полученные значения согласуются с наблюдаемой электронной плотностью в позициях.

Таблица 6.2

Детали эксперимента и уточнения кристаллической структуры твердых растворов

$\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$

	$x = 0.28$	$x = 0.53$	$x = 0.78$
1	2	3	4
Структурные данные			
Формула	$\text{Sr}_3\text{B}_{2.28}\text{Si}_{0.72}\text{O}_{7.86}$	$\text{Sr}_3\text{B}_{2.53}\text{Si}_{0.47}\text{O}_{7.735}$	$\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$
M_r	577.9	569.5	561.2
Пространственная группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i> (0 $\beta\gamma$)000(0 $\bar{\beta}$ γ)000†	<i>Pnma</i> (0 $\beta\gamma$)000(0 $\bar{\beta}$ γ)000†
Вектор модуляции		$\mathbf{q}_1 = 0.033(5)\mathbf{b}^* + 0.418(7)\mathbf{c}^*$ $\mathbf{q}_2 = -0.033(5)\mathbf{b}^* + 0.418(7)\mathbf{c}^*$	$\mathbf{q}_1 = 0.041(3)\mathbf{b}^* + 0.378(4)\mathbf{c}^*$ $\mathbf{q}_2 = -0.041(3)\mathbf{b}^* + 0.378(4)\mathbf{c}^*$
a, b, c (Å)	12.277(2), 3.9006(7), 5.409(1)	12.178(2), 3.8801(8), 5.387(1)	12.090(4), 3.864(1), 5.378(1)
V (Å ³)	259.0(1)	254.6(1)	251.2(1)
Z	4/3	4/3	4/3
$F(000)$	264	260	256
D_x (Mg m ⁻³)	3.704	3.714	3.709
Излучение	Mo K α	Mo K α	Mo K α
μ (мм ⁻¹)	20.64	20.96	21.20
Размер кристалла (мм)	0.25×0.22×0.05	0.17×0.09×0.07	0.18×0.09×0.04
Параметры набора данных			
Дифрактометр	Bruker Kappa Apex Duo	Stoe IPDS-II	Stoe IPDS-II
Поправка на поглощение	Multi-scan method [138]	Based on crystal shape [139]	Based on crystal shape [139]
Число независимых рефлексов (набл./всех)	1031/428	1403/441	1431/431
Число независимых главных рефлексов (набл./всех)	1031/428	392/350	386/334

Таблица 6.2 – продолжение

1	2	3	4
Число независимых сателлитов первого порядка (набл./всех)	–	1011/91	1045/97
Критерий выделения наблюдаемых рефлексов	$I > 3\sigma(I)$	$I > 3\sigma(I)$	$I > 3\sigma(I)$
R_{int}	0.107	0.054	0.087
R_{int} по сателлитам (набл./всем)	–	0.29/0.66	0.48/0.88
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	0.964	0.685	0.686
Диапазон h, k, l, m, n	$\pm 23, \pm 7, l = -9 \rightarrow 3$	$h = -16 \rightarrow 15, \pm 5, \pm 7, \pm 1, \pm 1$	$\pm 16, \pm 5, \pm 7, \pm 1, \pm 1$
Уточнение $R_{\text{obs}}/wR_{\text{all}}$			
По всем рефлексам	0.0765/0.0907	0.0605/0.0677	0.0806/0.0830
По главным рефлексам	0.0765/0.0907	0.0487/0.0555	0.0659/0.0704
По сателлитам первого порядка S (набл./все))	3.14/2.34	0.2779/0.3955	0.2670/0.4148
		3.86/2.35	4.53/2.64
Весовая схема	$1/(\sigma^2(F) + 0.0001F^2)$	$1/(\sigma^2(F) + 0.0001F^2)$	$1/(\sigma^2(F) + 0.0001F^2)$
Число параметров	29	35	35
Число закреплений при уточнении	0	0	0
Число жестких закреплений при уточнении	1	4	4
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e \AA}^{-3}$)	3.58, –5.05	1.17, –1.38	2.91, –3.16

†Операции симметрии: (1) x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 ; (2) $-x_1+1/2, -x_2, x_3+1/2, x_5, x_4$; (3) $-x_1, x_2+1/2, -x_3, -x_5, -x_4$; (4) $x_1+1/2, -x_2+1/2, -x_3+1/2, -x_4, -x_5$; (5) $-x_1, -x_2, -x_3, -x_4, -x_5$; (6) $x_1+1/2, x_2, -x_3+1/2, -x_5, -x_4$; (7) $x_1, -x_2+1/2, x_3, x_5, x_4$; (8) $-x_1+1/2, x_2+1/2, x_3+1/2, x_4, x_5$.

Уточнение параметров модуляции. Уточнение параметров модуляции выполнено для атома Sr вдоль осей a и c (рисунок 6.4а) и для атома ОЗ только вдоль оси a (рисунок 6.4б), модуляцию этих атомов наглядно демонстрируют карты Фурье в осях x_1 – x_4 (рисунок 6.4а, б). Анализ карт электронной плотности показал, что позиции В и Si не подвержены модуляции. Атомы кислорода в позициях О1 и О4 модулируют комплементарно друг другу, так что полная вероятность встретить атом в одной из этих позиций всегда равна единице. Модуляция их заселенности была описана гармоническими функциями. Анализ карт Фурье указывал также на

необходимость использования комплементарных друг другу функций модуляции заселенности в двух рядом расположенных позициях O2, который связаны друг с другом центром инверсии. Эти позиции имеют координаты x_1 x_2 x_3 x_4 x_5 и $1-x_1$ $1-x_2$ $2-x_3$ $-x_4$ $-x_5$ и расположены на расстоянии 1.01(2) Å друг от друга ($x = 0.78$). Для уточнения заселенности в этих позициях, коэффициенты A_1 и A_2 в уравнении заселенности $P(x_4, x_5) = P_0 + A_1\cos(2\pi x_4) + B_1\cos(2\pi x_4) + A_2\cos(2\pi x_5) + B_2\cos(2\pi x_5)$ были приняты равными нулю.

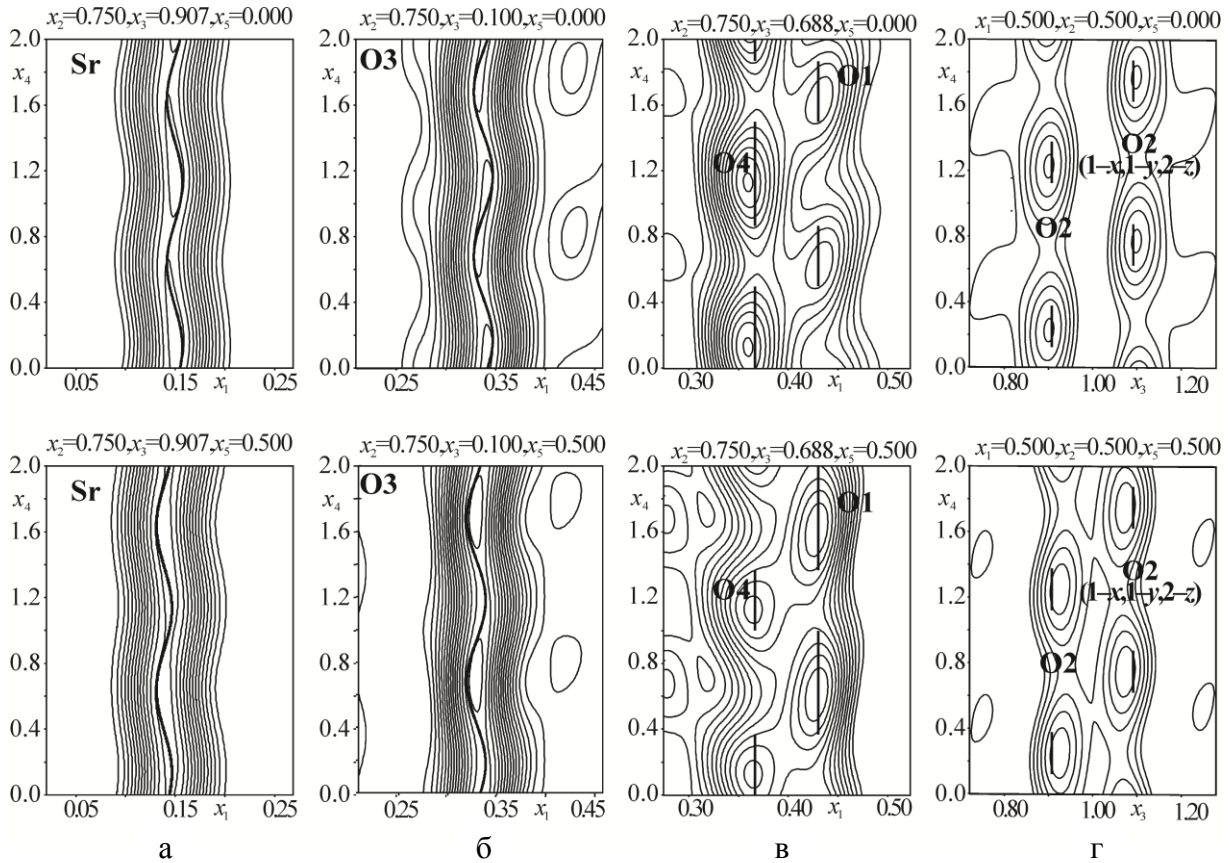


Рисунок 6.4. Измеренные карты Фурье распределения электронной плотности в плоскости (x_1 , x_4) для $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$. Изолинии проведены с интервалами 10 e Å⁻³ для стронция (a) и 1 e Å⁻³ для позиций кислорода (б–д); приведены данные для $x_5 = 0$ (верхний ряд) и $x_5 = 0.5$ (нижний ряд). Линии на рисунках (с, d) указывают заселенность в позициях O1, O2 и O4 более 50%.

Следует отметить, что для уточнения кристаллической структуры твердого раствора, к примеру, $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$, можно было бы использовать сверхструктурную элементарную ячейку размером $a \times 25b \times 8c$, так как значения компонент $\mathbf{q}$ -вектора ($0\beta\gamma$) $\beta = 0.041(3)$ и $\gamma = 0.378(4)$ можно аппроксимировать как $1/25$ и $3/8$. Однако, в таком случае статистически корректное уточнение было бы практически невозможным в связи с огромным числом уточняемых параметров. Соразмерный аппроксимант структуры твердого раствора $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$, рассчитанный на основе уточненной модели модулированной структуры,

показан на рисунке 6.5. На рисунке можно видеть, что часть атомов подвержена модуляции смещения (Sr, O3), в то время как остальные – модуляции заселенности.

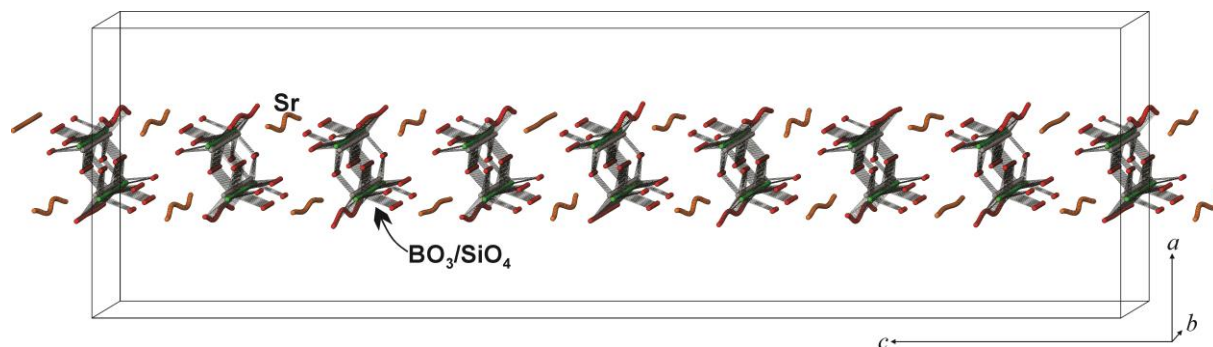


Рисунок 6.5. Соразмерный аппроксимант структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$. Ячейка имеет размер $a \times 25b \times 8c$. Позиции Sr и O3 подвергнуты модуляции смещения, позиции O1, O2 и O4 – модуляции заселенности.

6.1.3. Описание кристаллической структуры

Кристаллическая структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ на примере $x = 0.78$ приведена на рисунке 6.6. Ее основой являются разупорядоченные боросиликатные псевдоцепочки, вытянутые вдоль оси b . Пространственные группы крайних членов ряда $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($Pnma$) и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($P12_1/a1$) соотносятся как группа-подгруппа. Базисная структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0.28, 0.53, 0.78$) подобна структуре $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, при этом объем элементарной ячейки, следуя правилу Вегарда, линейно меняется в интервале от $x = 0$ до $x = 0.78$ (рисунок 6.7).

Атомы B и Si разупорядочены, однако, в отличие от $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, их позиции расщеплены, что связано с присутствием бора в треугольниках и кремния в тетраэдрах (рисунок 6.8а–г). Величина этого расщепления составляет 0.36(2), 0.34(1) и 0.34(3) Å для $x = 0.28, 0.53$ и 0.78 соответственно. Этот беспорядок не позволяет определить последовательность B,Si-полиэдров в структуре и указать на группы, которые они формируют, соединяясь по вершинам. Атом Sr координирован атомами кислорода, которые заселяют 11 позиций ($3 \times \text{O1}$, $3 \times \text{O3}$, $3 \times \text{O4}$ и $2 \times \text{O2}$). С учетом заселённости последних можно говорить о шестерной или семерной координации стронция. Длины связей Sr–O варьируют в пределах 2.444(7)–2.98(1) Å для $x = 0.28$; 2.412(6)–3.09(1) Å для $x = 0.53$, и 2.39(1)–3.16(1) Å для $x = 0.78$. Сам стронций подвержен модуляции смещения в плоскости (ac) с амплитудой 0.21 Å (в структуре $x = 0.78$) (рисунок 6.6б).

Направление, в котором он испытывает смещения, практически совпадает с ориентировкой его наиболее длинной оси эллипсоида смещений. Средний баланс валентности на атоме Sr составляет 1.93(2) в.е. для $x = 0.28$; для $x = 0.53$ баланс валентности варьирует от 1.75(2) до 2.24(3) в.е. и в среднем составляет 1.98(2) в.е.; для $x = 0.78$ баланс валентности варьирует от 1.85(4) до 2.23(3) в.е. и в среднем составляет 2.00(4) в.е.

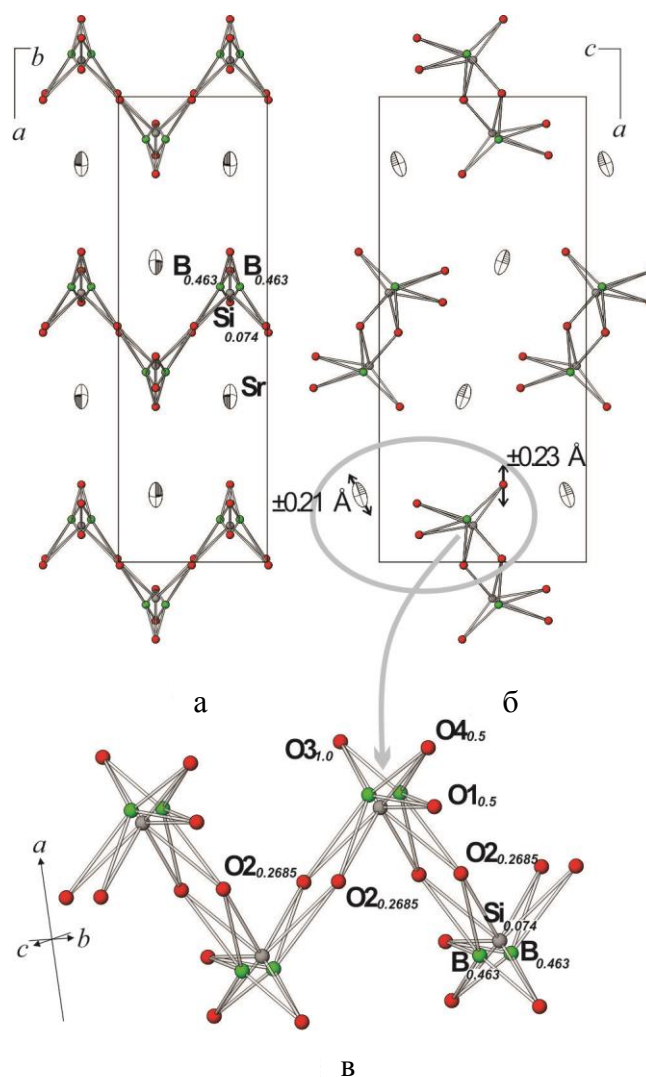


Рисунок 6.6. Проекция усредненной кристаллической структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$ на плоскости ab (а), ac (б), а также часть боросиликатной псевдоцепочки (в). Смещения атомов Sr и O1 относительно их позиций показаны на обведенном фрагменте проекции ac . Стрелки указывают направления смещений атомов обусловленных их модуляцией, длины стрелок пропорциональны амплитуде смещений. Подписи курсивом вблизи символов атомов указывают заселенность позиций. Эллипсоиды смещений атома Sr даны с вероятностью 94 %.

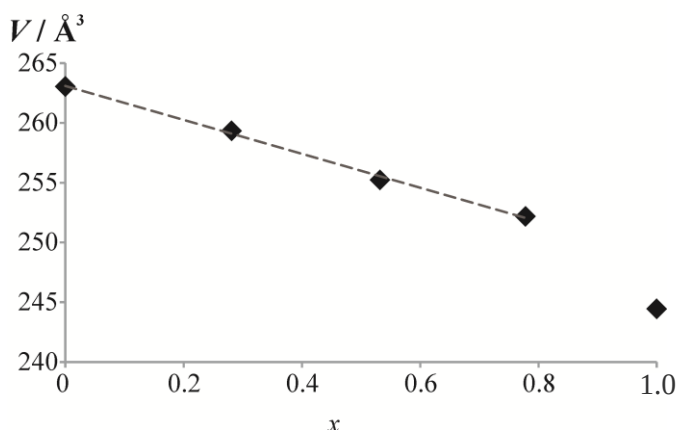


Рисунок 6.7. Объем элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ в зависимости от химического состава.

Треугольники BO_3 (рисунок 6.8б и 6.8г) в структуре имеют разброс длин связей В–О в пределах 1.30(2)–1.58(4) Å для $x = 0.28$, 1.25(2)–1.56(2) Å для $x = 0.53$ и 1.19(3)–1.53(2) Å для $x = 0.78$. Тетраэдр SiO_4 (рисунок 6.8в) имеет длины связей Si–O в диапазоне 1.36(2)–1.59(2) Å для $x = 0.28$, 1.18(2)–1.54(2) Å для $x = 0.53$ и 1.15(5)–1.60(4) Å для $x = 0.78$. Большой разброс связан с не полным заселением позиций (В, Si, O1, O2, O4), к тому же не учитывались возможные модуляционные параметры атомов В и Si (см. выше). Атом в позиции O3 (рисунок 6.8з) подвергнут модуляции смещения с амплитудой 0.23 Å ($x = 0.78$) и 0.22 Å ($x = 0.53$), в то время как атомы в позициях O1, O4 и O2 подвержены модуляции заселенности (рисунок 6.8д, е, з, и). Функции модуляции этих атомов меняются согласованно. Области с отрицательной заселенностью связаны с использованием гармонических функций модуляции, хотя шагообразная функция могла бы лучше описать модуляцию, для (3+2) модулированных структур такая функция не разработана.

Функции модуляции заселенности и смещения различных атомов коррелируют друг с другом, а углы $\text{O2}(1-x, \frac{1}{2}+y, 2-z)\text{--B--O2}(x, 3/2-y, z)$, равные 36.0(1)°, 36.4(7)° и 39.8(1)°, близки по величине углам O1--B--O4 29.7(1)°, 32.1(6)° и 32.6(8)° для $x = 0.28$, 0.53 и 0.78 соответственно (рисунок 6.8б). Эти корреляции указывают на повороты треугольников BO_3 на ~30–40°, их ориентировка в структуре меняется периодически, с периодом, несоразмерным периоду элементарной ячейки. Беспорядок полиэдров В и Si не позволяет связать модуляцию с определенным типом полиэдров. Треугольники BO_3 , равно как и тетраэдры SiO_4 могут принимать две возможные ориентировки (рисунок 6.8б–г).

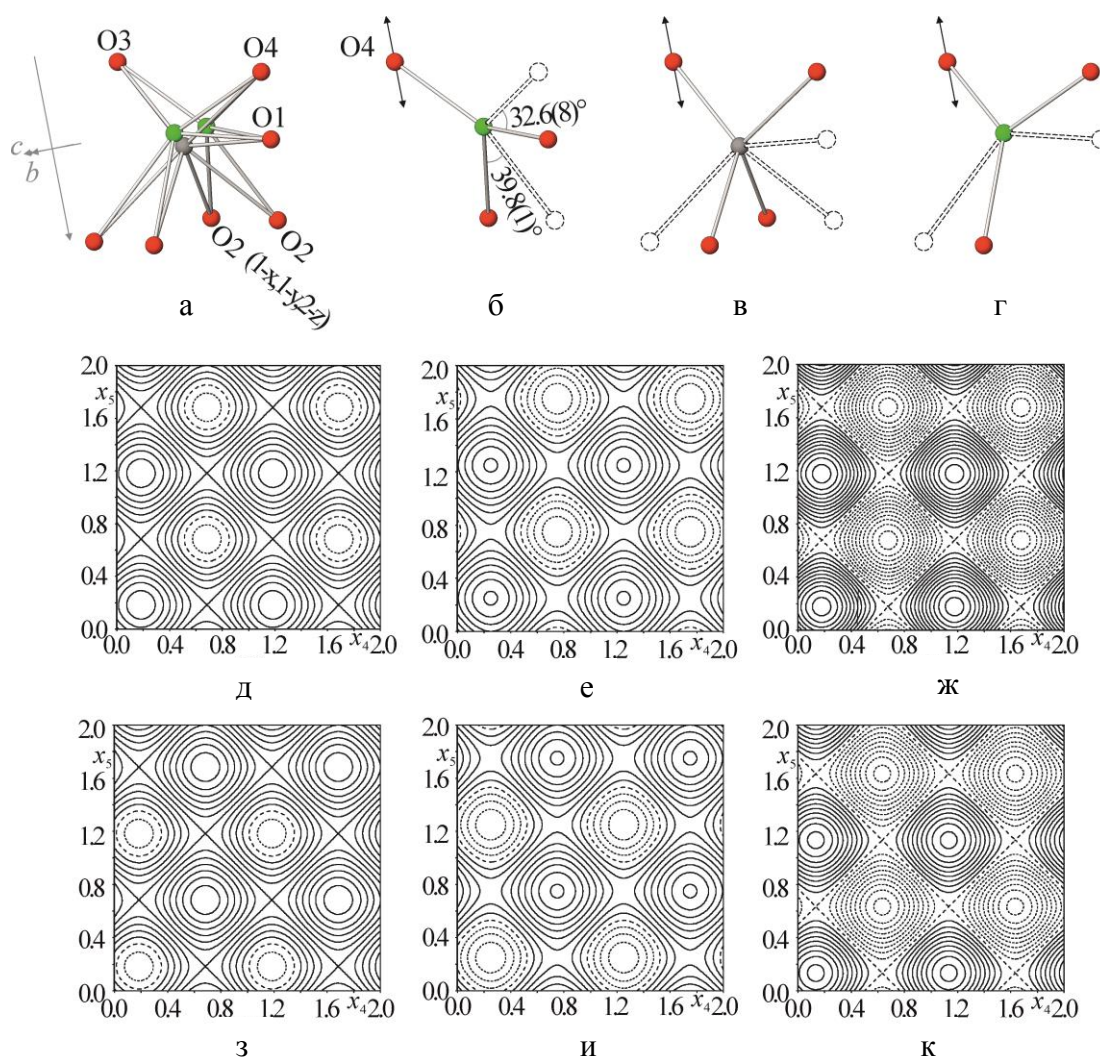


Рисунок 6.8. Верхний ряд: B,Si-полиэдры (а), возможная координация атомов В (б, г) и Si (в) в структуре $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$ ($x = 0.78$). Следующий ряд: заселенности позиций O4 (д), O1 (з), O2 (е), O2 ($1-x, 1-y, 2-z$) (и), и смещения позиций O3 (ж) и Sr (к) как функции (x_4, x_5). На рисунках (ж) и (к) значения выше средних даны сплошной линией, а меньше - пунктирной. Изолинии проведены с интервалами 0.1 на рисунках (д, е, з, и) и 0.02 Å на рисунках (ж), (к). Корреляции между параметрами модуляции атомов кислорода ясно указывают на то, что в структуре модулирует угол между полиэдрами атомов В и Si. Параметры модуляции атомов Sr и O3 также коррелируют друг с другом.

6.2. О надежности данных, структурной модели и причине модуляции

Причиной высоких факторов расходимости являются проблемы при измерении сателлитов, связанные с их малой интенсивностью, диффузностью и частичным перекрытием. Полученная модель модулированной структуры довольно груба и не описывает ее в деталях. Тем не менее,

главные особенности модулированной структуры схожи для разных твердых растворов и воспроизводимы от эксперимента к эксперименту ($x = 0.78$).

Анализ данных монокристалльной и порошковой дифракции твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ показал, что они ромбические. Это согласуется с полем стабильности ромбических твердых растворов в области от $x = 0$ – 0.8 в политермическом разрезе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ – $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ системы SrO – B_2O_3 – SiO_2 [106].

Структура твердых растворов ряда $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ – $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ разупорядочена и нельзя сказать, какие группы формируют эту структуру. Можно предположить, что это такие же группы, что и в структуре крайних членов ряда ($\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$). $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ образован диборатными группами B_2O_5 , в то время как $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ разупорядочен (так же, как и твердые растворы). $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ структурно подобен $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [103], последний отличается лишь отсутствием центра инверсии. По данным ЯМР структура $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ с наибольшей вероятностью, образована группами B_2SiO_8 из двух треугольников BO_3 и тетраэдра SiO_4 . Именно группы B_2SiO_8 и B_2O_5 мы рассматриваем в качестве минимальных групп, которые могут образовывать структуру твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. Располагая эти группы в произвольной ориентировке, в количестве согласно формуле твердых растворов, можно получить модель структуры, например структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$ (рисунок 6.9в).

Согласно уточненным параметрам функций модуляции, полиэдры BO_3 и SiO_4 в структуре могут иметь разную ориентировку (рисунок 6.9б, в). Это значит, что боросиликатные группы, которые они формируют, могут быть по-разному деформированы.

В модулированной структуре треугольники BO_3 и тетраэдры SiO_4 могут иметь различную ориентировку (см. выше), а значит, и группы, которые они образуют, могут быть по-разному деформированы. Группы B_2O_5 могут присутствовать в структуре в двух формах (рисунок 6.9б), которые различаются углом между треугольниками BO_3 (которые связаны через общую вершину). Группы B_2SiO_8 также в структуре отличаются друг от друга углом между полиэдрами (рисунок 6.9в), которыми они образованы. В сущности, в структуре вероятность встретить так или иначе деформированную группу меняется периодически, с периодом, несоизмерным периоду элементарной ячейки. Предложенная нами модель, изображенная на рисунке 6.9а, предполагает разную ориентировку таких групп, что может являться причиной возникновения структурных напряжений, приводящих к модуляциям.

Особую роль в формировании модулированной структуры могут играть группы B_2O_5 . Будучи расположенными параллельно друг другу, они приводят к возникновению двукратной сверхструктуры бората $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Аналогичным образом они приводят к формированию двух-, пяти- и восьмикратных сверхструктур боратов AMOB_2O_5 ($A = \text{K, Rb, Cs, Tl}$; $M = \text{Nb, Ta}$) [123].

По нашему мнению именно с ними связана причина несоразмерной модуляции твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$.

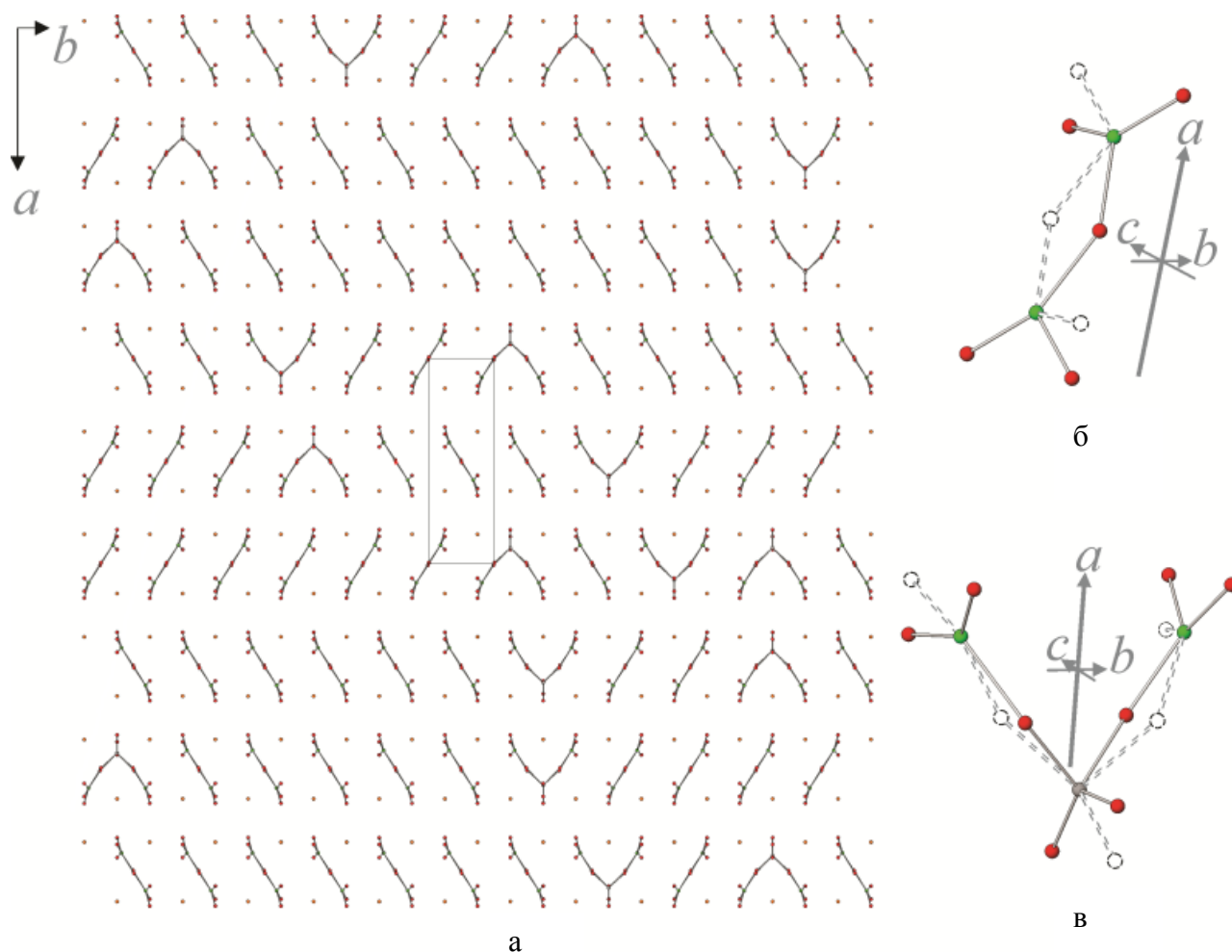


Рисунок 6.9. Модель модулированной структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$ ($x = 0.78$) (а) образованной группами B_2O_5 (б) и B_2SiO_8 (в) в различных ориентировках. Согласно уточненным параметрам модуляции, группы могут быть деформированы двумя способами (пунктирная линия). Длина боросиликатных групп может быть больше, на рисунке представлен минимальный фрагмент, аналогичный группе в структуре $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [103].

6.3. Заключение

Кристаллическая структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ подобна структуре $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Кристаллы состава $x = 0.53, 0.78$ уточнены нами как модулированные, периодичные в (3+2)-мерном пространстве, в то время как структура твердого раствора $x = 0.28$ уточнена в трехмерном пространстве. Корректность описания модулированной структуры в

(3+2)-мерном пространстве доказана путем тщательного сравнения с альтернативной моделью (3+1) модулированного двойника.

Структура образована связанными по вершинам разупорядоченными треугольниками BO_3 и тетраэдрами SiO_4 . Модуляция структуры главным образом проявлена в том, что боросиликатные полиэдры имеют разные ориентировки. Предположительно кристаллическая структура образована группами B_2O_5 и B_2SiO_8 . Различная ориентировка этих групп может приводить к напряжениям структуры и ее модуляции.

Глава 7. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПРОЦЕССЫ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК

В главе приведены результаты исследования термического расширения изученных боратов и боросиликатов по данным терморентгенографии. Анализируется связь со структурой анизотропии теплового расширения боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, BaBiBO_4 , $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$ и боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$. Обсуждаются причины появления особых точек на кривых теплового расширения, причины сжатия вещества при нагревании, выявляется влияние процессов «порядок–беспорядок» на тепловое расширение. Выполненные исследования термического поведения Ba-содержащих боратов демонстрируют формирование фаз с катионным разупорядочением при высоких температурах.

7.1. Термическое расширение новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция по данным терморентгенографии

7.1.1. Экспериментальное исследование термических деформаций

Тепловое расширение $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Терморентгенографировали смесь $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и BaBiBO_4 в отношении $\sim 1 : 1$, полученную охлаждением расплава стехиометрии $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$ (см. п. 3.1.1). Эксперимент проведен на воздухе на дифрактометре Rigaku Ultima 4. Проба приготовлена из гептановой суспензии на Pt–Rh подложке. Температурный шаг составлял 10°C в диапазонах $30\text{--}90$ и $110\text{--}200^\circ\text{C}$, 5°C в диапазоне $90\text{--}110^\circ\text{C}$ и 20°C в диапазоне $200\text{--}700^\circ\text{C}$; средняя скорость нагревания составила $0.6^\circ\text{C} / \text{мин}$.

Тепловое расширение. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки представлена на рисунке 7.1.

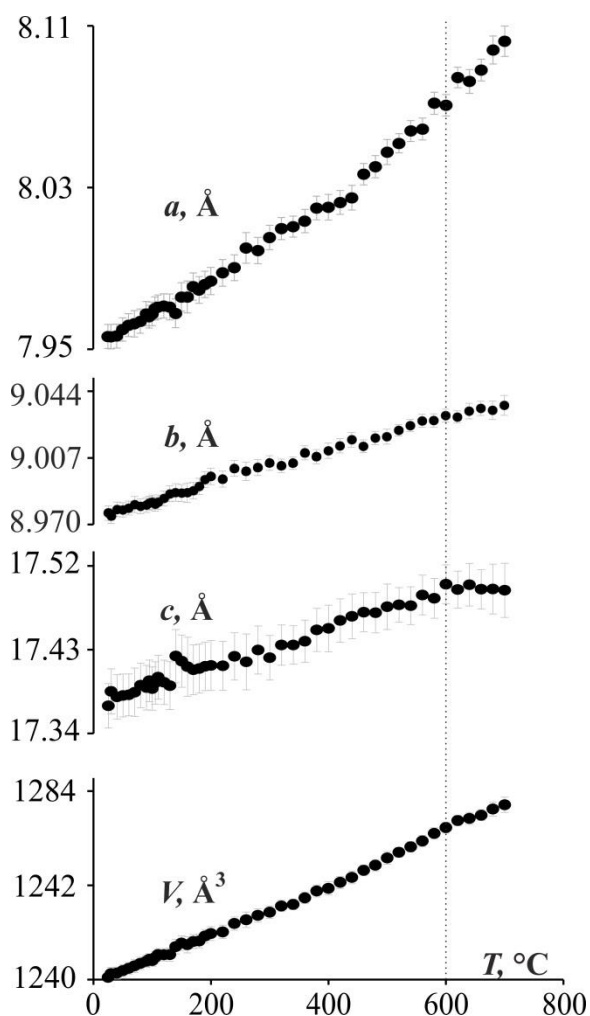


Рисунок 7.1. Температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$.

На кривых теплового расширения имеют место немонотонности при ~ 110 и 600 °С. Первый эффект связан с потерей незначительного количества адсорбционной воды, которую образец набрал из воздуха – соответствующий эффект установлен также методами ДСК и ТГ. Вторым эффектом можно связать как с началом твердофазной реакции (напомним, что образец двухфазен, см. п. 3.1.1), так и с некоторыми преобразованиями кристаллической структуры, например следующими. Наименьшее расстояние между вершинами борокислородных треугольников составляет $2.76 \text{ \AA}$, что близко к сумме двух ионных радиусов атомов кислорода ($2.70 \text{ \AA}$). Возможно, что при 600 °С, в связи с увеличением вибрационных размеров атомов, соседние борокислородные треугольники начинают «мешать» друг другу, что приводит к началу их взаимных разворотов. Таким образом, температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки были описаны описана квадратичной зависимостью в интервале $25\text{--}600$ °С:

$$a_t = 8.973 + 0.000125t + 0.000000125t^2,$$

$$b_t = 7.954 + 0.000098t - 0.000000008t^2,$$

$$c_t = 17.373 + 0.000194t + 0.000000014t^2,$$

$$V_t = 1240.0 + 0.0468t + 0.0000196t^2$$

и линейной зависимостью в интервале 600–700 °С:

$$a_t = 7.920 + 0.000259t,$$

$$b_t = 8.989 + 0.000067t,$$

$$c_t = 17.518 - 0.000034t,$$

$$V_t = 1247.1 + 0.0480t.$$

Коэффициенты теплового расширения. По данным полиномиальной аппроксимации температурных зависимостей параметров элементарной ячейки мы вычислили главные значения тензора термического расширения во всем температурном интервале (таблица 7.1).

Таблица 7.1

Главные значения тензора термического расширения $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Среднеквадратичные отклонения коэффициентов не превышают $1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	25	300	500	600	650	700
α_a	16	25	30	33	32	32
α_b	11	10	10	10	7	7
α_c	11	12	12	12	–2	–2
α_V	38	47	52	55	37	37

Можно видеть, что при нагревании степень анизотропии заметно растет, вплоть до четырехкратного превышения одного из главных значений тензора над другим и отрицательного значения третьего. С нагреванием объемное термическое расширение возрастает до $55 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 600 °С, выше этой температуры характер расширения меняется и объемное расширение составляет $37 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Тепловое расширение $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$. Термическое расширение исследовано методом терморентгенографии до 700 °С. Съемки выполнены в интервале углов 2Θ 10–51° с шагом 35 °С при температурах 60–620 °С и шагом 40 °С при 620–700 °С.

Тепловое расширение. Температурные кривые параметров и объема ячейки (рисунок 7.2) могут быть описаны линейной зависимостью (параметр a_t) и выполаживающейся кривой второго порядка (c_t , V_t):

$$a_t = 7.843 + 0.000097t$$

$$c_t = 46.56 + 0.00027t - 0.00000022t^2$$

$$V_t = 2480.42 + 0.07649t - 0.00001218t^2,$$

где t – температура.

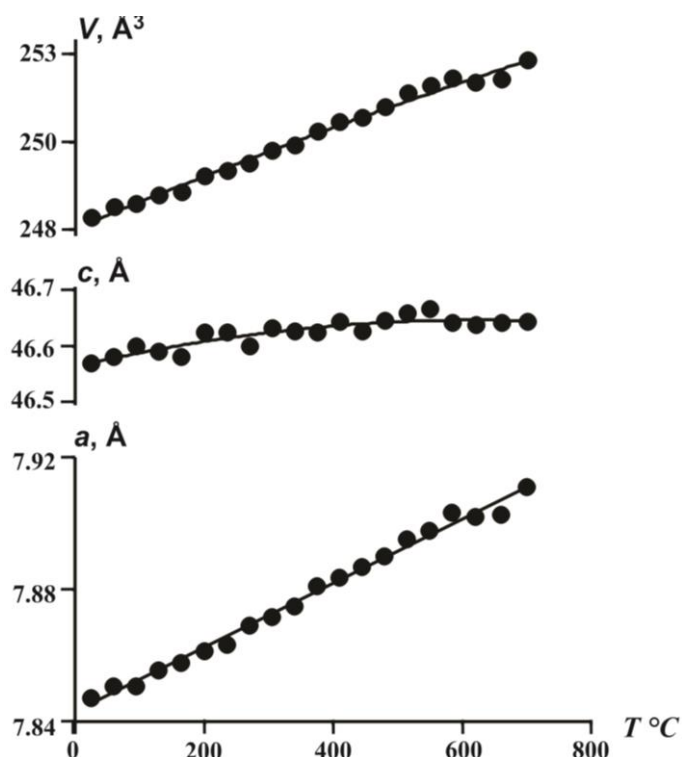


Рисунок 7.2. Графики температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$.

Коэффициенты теплового расширения. По данным полиномиальной аппроксимации температурных зависимостей параметров элементарной ячейки, нами определены коэффициенты термического расширения: $\alpha_a = 12$, $\alpha_c = (5.7 - 0.0095t)$, $\alpha_V = (29.7 - 0.0095t) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Тепловое расширение $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ при комнатной температуре в плоскости (001) $\alpha_{11} = 12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в два раза больше, чем по нормали к ней: $\alpha_{33} = 6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. С температурой анизотропия расширения возрастает, и при 700 °C расширение вдоль [001] практически нулевое.

Тепловое расширение BaBiBO_4 . Подробно условия эксперимента описаны в главе 4, там же приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и интерпретируется излом на этих зависимостях (см. рисунок 4.4 и текст к нему). Тепловое расширение резко анизотропно: $\alpha_a = 27$, $\alpha_b = 7$, $\alpha_c = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (153 K), при нагревании степень анизотропии возрастает: $\alpha_a = 42$, $\alpha_b = -3$, $\alpha_c = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (973 K) (таблица 7.2).

Таблица 7.2

Коэффициенты термического расширения (α) BaBiBO_4 , 10^{-6} K^{-1} . Среднеквадратичные отклонения коэффициентов не превышают $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

$T, \text{ K}$ $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	153	200	300	400	500	600	700	800	900	973
α_a	27	28	28	29	30	31	32	37	40	42
α_b	7	7	6	6	5	5	5	1	-2	-3
α_c	9	9	10	10	11	11	11	12	12	12
α_V	43	44	44	45	46	47	48	50	50	51

Тепловое расширение $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$. Подробно условия эксперимента описаны в главе 5, там же приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки. В целом, средние значения теплового расширения двух соединений близки между собой при всех температурах исследования; в комнатных условиях они составляют $\alpha_V = 38$ для $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $39 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ (таблица 7.3).

Таблица 7.3

Главные значения тензора термического расширения $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$. Среднеквадратичные отклонения коэффициентов не превышают $1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

$\alpha, 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$	$\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$
	20–550 $^\circ\text{C}$	20–375 $^\circ\text{C}$
α_a	8	$5.2 + 0.047t$
α_c	21	$27 - 0.053t$
α_V	38	$37 + 0.040t$
	Высокотемпературный полиморф $(\text{Ba,Na})_2\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$	
	525–675 $^\circ\text{C}$	400–700 $^\circ\text{C}$
α_a	~ 0	$28 - 0.032t$
α_c	13	$-41 + 0.123t$
α_V	14	$-16 + 0.059t$
		Высокотемпературный полиморф $(\text{Ba,Na})_2\text{Y}(\text{BO}_3)_2$
	675–900 $^\circ\text{C}$	600–700 $^\circ\text{C}$
α_a	15	8
α_c	~ 0	~ 0
α_V	29	16

Тепловое расширение $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$. Полученные твердофазным методом твердые растворы $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ изучены методом порошковой терморентгенографии на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV, оборудованного высокотемпературной приставкой Rigaku SHT-1500. Проба приготовлена из гептановой суспензии на Pt-Rh пластинке. Температурный шаг составлял 30 К на интервале 303–1323 К; средняя скорость нагревания около 0.8 К/мин.

Тепловое расширение. На рисунке 7.3а представлена температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$. Также, на рисунке 7.3б приведена температурная зависимость коэффициентов теплового расширения, которая была определена на каждом температурном интервале как $\alpha_T = (1/d_{T-30})(d_T - d_{T-30})/30$, где $d_T = a_T, b_T, c_T, V_T$. При 573 и 963 К эти зависимости имеют изломы, в связи с чем полиномиальная аппроксимация параметров элементарной ячейки была выполнена на интервалах 303–573, 573–963 и 963–1323 К. При этом температурная зависимость α_V таких изломов не демонстрирует, поэтому функцию $V = f(T)$ аппроксимировали во всем температурном диапазоне единым полиномом. С использованием полученных полиномиальных функций (таблица

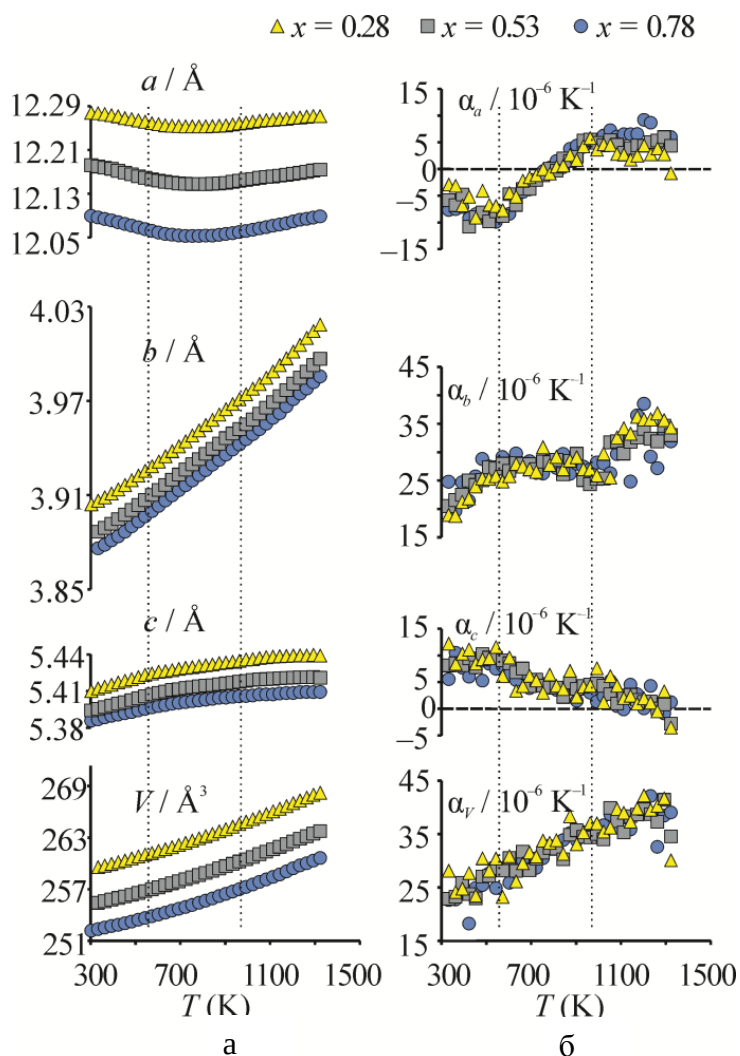


Рисунок 7.3. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки (а), а также коэффициентов теплового расширения (б) твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. Погрешности параметров элементарной ячейки значительно меньше используемых символов. Штриховые линии указывают интервалы, на которых температурные зависимости описаны едиными уравнениями (см. текст).

7.4) нами были рассчитаны коэффициенты теплового расширения (таблица 7.5).

Таблица 7.4

Коэффициенты в уравнении температурных зависимостей $d(T)=d_0+d_1\cdot T+d_2\cdot T^2$ параметров и объема элементарной ячейки (d) твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$

x		303–573 K			573–963 K			963–1323		
		$d_0 / \text{\AA}$	$d_1 / 10^{-3} \cdot \text{\AA} \cdot \text{K}^{-1}$	$d_2 / 10^{-6} \cdot \text{\AA} \cdot \text{K}^{-2}$	$d_0 / \text{\AA}$	$d_1 / 10^{-3} \cdot \text{\AA} \cdot \text{K}^{-1}$	$d_2 / 10^{-6} \cdot \text{\AA} \cdot \text{K}^{-2}$	$d_0 / \text{\AA}$	$d_1 / 10^{-3} \cdot \text{\AA} \cdot \text{K}^{-1}$	$d_2 / 10^{-6} \cdot \text{\AA} \cdot \text{K}^{-2}$
0.28	a	12.287(4)	0.00(2)	–0.079(23)	12.340(4)	–0.225(1)	0.146(6)	12.224(2)	0.037(1)	
	b	3.888(1)	0.032(6)	0.0664(64)	3.8647(3)	0.1107(4)		3.92(1)	–0.01(2)	0.064(8)
	c	5.391(2)	0.068(7)	–0.0178(83)	5.403(2)	0.045(6)	–0.012(4)	5.361(6)	0.12(1)	–0.049(5)
	V				257.69(3)	4.74(8)	2.48(5)	(303–1323 K)		
0.53	a	12.199(4)	–0.03(2)	–0.078(23)	12.264(3)	–0.298(7)	0.190(5)	12.100(1)	0.055(1)	
	b	3.8655(5)	0.043(2)	0.0604(26)	3.8477(3)	0.1088(4)		3.881(7)	0.04(1)	0.039(5)
	c	5.382(1)	0.032(3)	0.0183(37)	5.378(3)	0.066(8)	–0.026(5)	5.362(5)	0.093(8)	–0.036(4)
	V				253.60(2)	4.60 (5)	2.35(3)	(303–1323 K)		
0.78	a	12.113(2)	–0.07(1)	–0.040(8)	12.180(4)	–0.33(1)	0.213(7)	11.980(1)	0.082(1)	
	b	3.855(2)	0.038(7)	0.0684(82)	3.8378(2)	0.1085(2)		3.87(2)	0.04(3)	0.03(1)
	c	5.373(2)	0.043(9)	–0.0036(10)	5.372(1)	0.055(4)	–0.021(2)	5.3956(8)	0.0106(7)	
	V				250.82(3)	3.61(9)	2.90(5)	(303–1323 K)		

Таблица 7.5

Главные значения тензора термического расширения $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, 10^{-6} K^{-1} .

Среднеквадратичные отклонения коэффициентов не превышают $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

$T, \text{ K}$	303	500	700	900	1100	1300
$x = 0.28$						
$\alpha_a / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	–4	–7	–2	3	3	3
$\alpha_b / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	19	25	28	28	32	39
$\alpha_c / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	10	9	5	4	3	–1
$\alpha_V / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	25	27	31	35	38	41
$x = 0.53$						
$\alpha_a / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	–6	–9	–3	4	5	5
$\alpha_b / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	20	27	28	28	31	34
$\alpha_c / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	8	9	5	3	2	0
$\alpha_V / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	22	27	30	35	38	39
$x = 0.78$						
$\alpha_a / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	–8	–9	–3	4	7	7
$\alpha_b / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	21	28	28	28	30	33
$\alpha_c / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	8	7	5	3	2	2
$\alpha_V / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	21	26	30	35	39	42

7.1.2. Связь анизотропии теплового расширения с кристаллической структурой

В 0D-боратах $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (рисунок 7.4а), BaBiBO_4 (рисунок 7.4б), $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}$, Y изолированные треугольники BO_3 (рисунок 7.5) ориентированы практически параллельно друг другу. В этих боратах в плоскости борокислородных треугольников расширение минимально, а по нормали к ним максимально (см. таблицу 7.6). Такой характер теплового расширения согласуется с положением высокотемпературной кристаллохимии боратов о том, что в плоскости жестких борокислородных групп (в данном случае – треугольников BO_3) тепловое расширение минимально [10]. С нагреванием степень анизотропии расширения, как правило, растет, вплоть до отрицательного расширения в $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и BaBiBO_4 (см. таблицу 7.6).

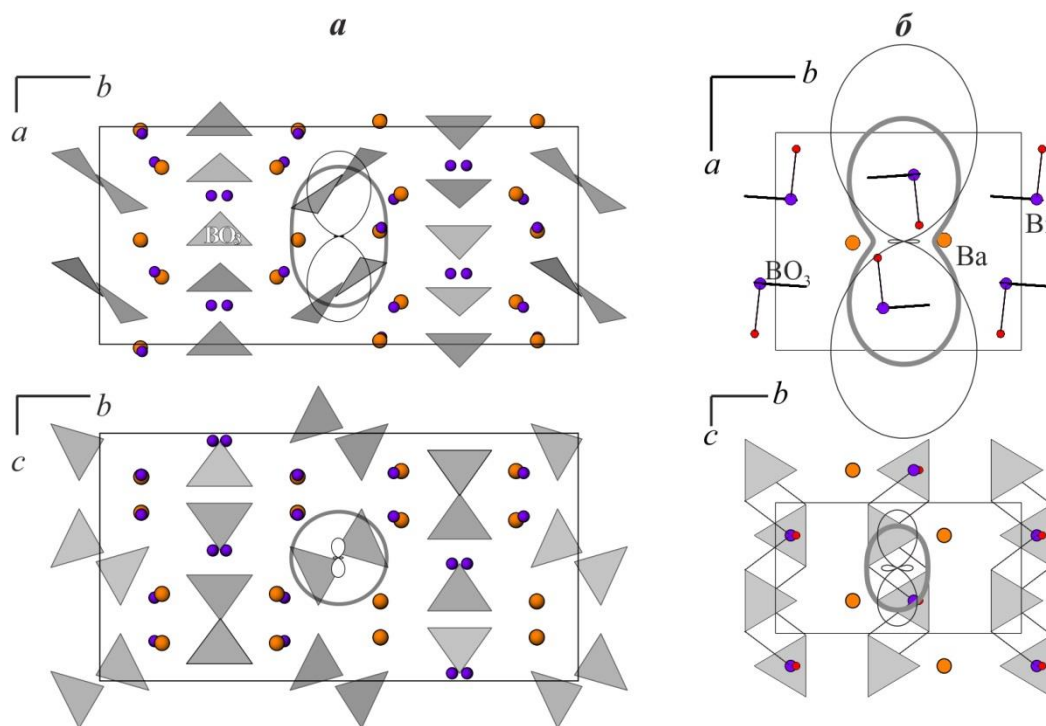


Рисунок 7.4. Проекция кристаллических структур $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (а) и BaBiBO_4 (б) на плоскости ab (сверху) и bc (снизу) в сопоставлении с фигурой тензора термического расширения. Фигуры тензора показаны жирной линией при комнатной температуре и -120°C , и тонкой линией при 700°C .

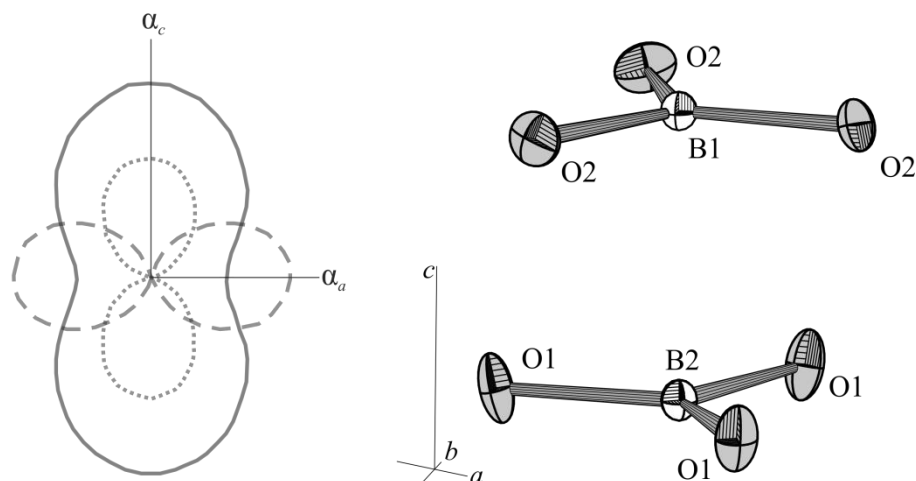


Рисунок 7.5. Фигуры коэффициентов термического расширения $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ (слева) в сопоставлении с ориентировкой треугольников BO_3 и эллипсоидами анизотропных смещений атомов (справа). Фигуры теплового расширения приведены для 100 °C, 600 °C и 900 °C (сплошная, штриховая и точечная линия соответственно). Эллипсоиды анизотропных смещений атомов приведены с вероятностью 99 % по данным [81].

В структуре оксоцентрированного бората BaBiBO_4 можно выделить цепочки из связанных по вершинам жестких групп BiO_3 и BO_3 . Возможно, именно эти цепочки обуславливают постоянное ($\sim 10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) расширение вдоль их направления (оси c), в то время как в перпендикулярной им плоскости расширение меняется вплоть до максимального ($42 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) и отрицательного.

2D-борат $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ проявляет анизотропию теплового расширения (рисунок 7.6), не характерную для слоистых структур: при комнатной температуре расширение в плоскости борокислородных слоев (001) $\alpha_{11} = 12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в два раза больше, чем по нормали к ним $\alpha_{33} = 6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Такой характер теплового расширения также связан с предпочтительной ориентировкой жестких борокислородных групп – в данном случае триборатных групп B_3O_6 и B_3O_8 ; в плоскости триборатного кольца расширение минимально, что определяется предпочтительной направленностью связей В–О в плоскости треугольника. В структуре $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ триборатные группы, формирующие слоевые пакеты, перпендикулярны последним. Поэтому связи В–О расположены преимущественно в направлении нормали к плоскости слоев, и тепловое расширение в этом направлении минимально; в плоскости же слоев тепловое расширение максимально. На анизотропное термическое расширение В–О слоев накладывается слабое, по-видимому, практически изотропное расширение слоев из правильных

октаэдров BiO_6 , обусловленное прочностью связей Bi-O . В целом, можно считать, что характер расширения структуры определяется расширением B-O -слоев.

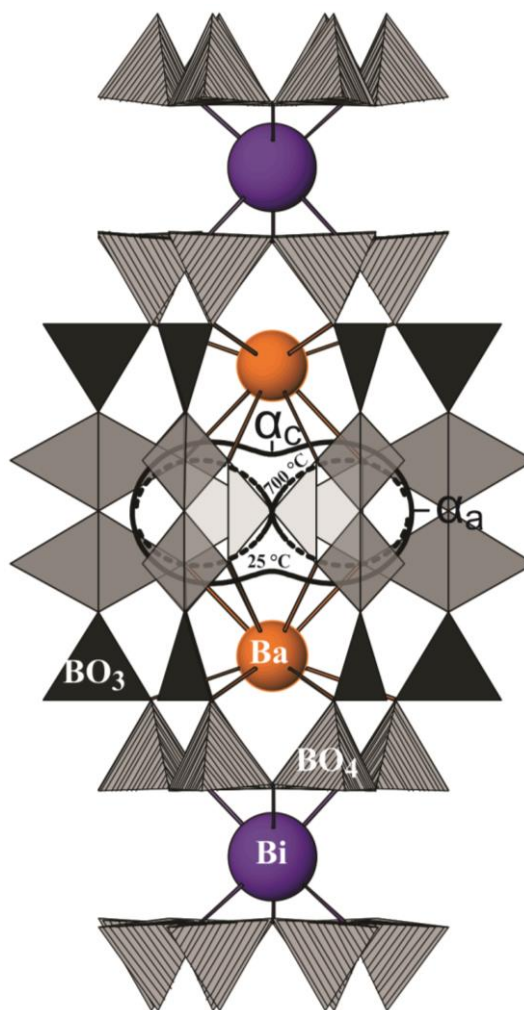


Рисунок 7.6. Термическое расширение $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$. Корреляция между фигурой тензора термического расширения и проекцией кристаллической структуры на плоскость ac . Фигуры тензора приведены для комнатной температуры (жирная линии) и $700\text{ }^\circ\text{C}$ (штриховая линия).

Ориентировка тензора теплового расширения псевдоцепочечных боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ определяется также кристаллической структурой. Можно видеть (рисунок 7.7), что в плоскости треугольников расширение близко к нулевому или минимально. При этом в ряду твердых растворов при увеличении содержания бора тепловое расширение становится более анизотропным, что связано с присутствием B в треугольниках BO_3 – ведь именно их присутствие обуславливает анизотропию расширения. Характерно, что с нагреванием расширение становится менее анизотропным.

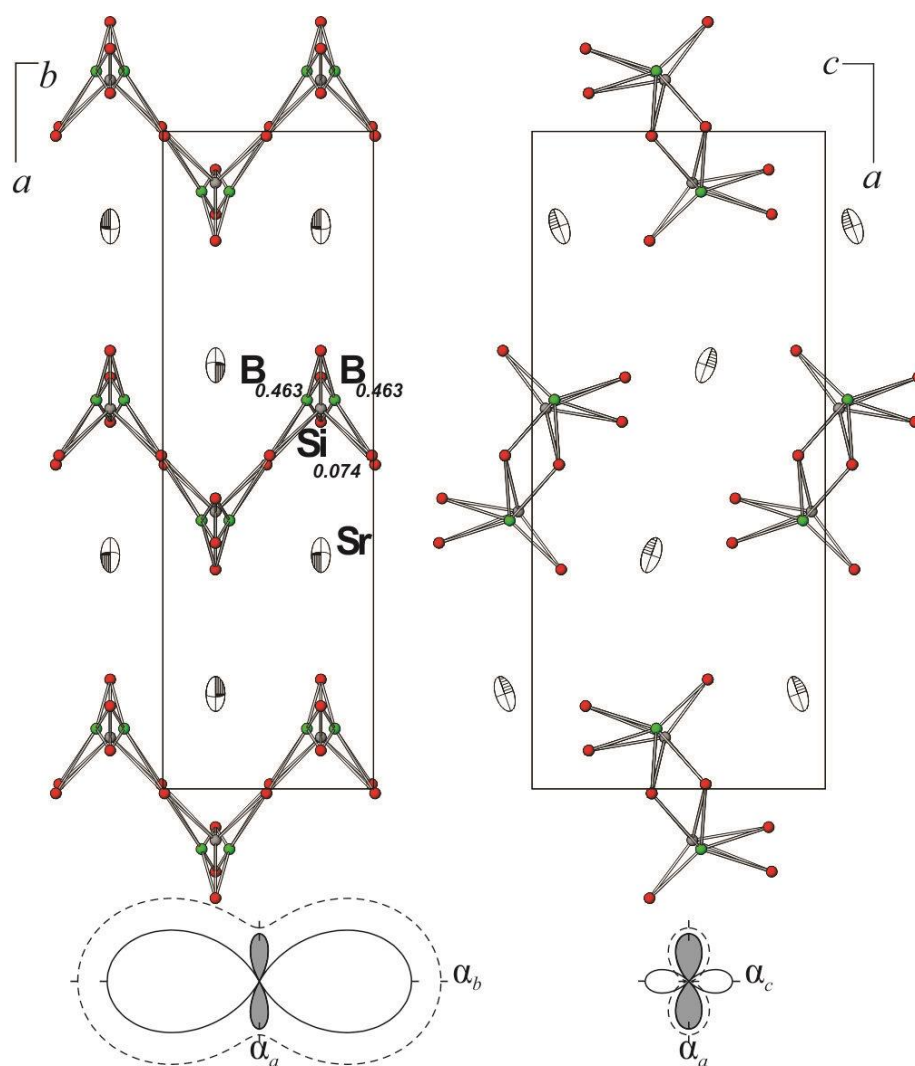


Рисунок 7.7. Проекция структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$ на плоскости ab (слева) и ac (справа) в сравнении с соответствующими сечениями фигуры тензора термического расширения. Фигуры тензора приведены для 100 °С (сплошная линии) и 1000 °С (штриховая линия).

В таблице 7.6 собраны коэффициенты тензора термического расширения сложных боратов бария и боросиликатов стронция, вычисленные в данной работе и взятые из литературы. Видно, что независимо от размерности борокислородного полианиона (изолированные группы, цепи, слои), бораты и боросиликаты максимально расширяются в направлении, близком к перпендикуляру к плоскости треугольников BO_3 , и минимально в этой плоскости [4,10]. Сопоставляя измеренные значения объемного теплового расширения (таблица 7.6) с аналогичными значениями для других двойных боратов Вi и Ва ($\alpha_v = 38$ и $32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно) [4], отмечаем их близость. Среднее значение объемного теплового расширения боратов бария и висмута составляет $\alpha_v = 33 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что можно видеть из сводной таблицы измеренных нами коэффициентов теплового расширения для перечисленных выше боратов с изолированными борокислородными треугольниками (таблица 7.6).

Таблица 7.6

Сводная таблица коэффициентов термического расширения новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция

Соединение	Структура	Сингония, пр. гр.	Коэффициенты тензора теплового расширения, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$			$T, \text{ } ^\circ\text{C}$	Ссылка
$\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$	Изолированные BO_3 $\sim \parallel (100)$	Ромбич., $Pnma$	$(\sim \perp)^*$ $\alpha_a = 16$ $\alpha_a = 25$ $\alpha_a = 30$	$(\sim \parallel)^*$ $\alpha_b = 11$ $\alpha_b = 12$ $\alpha_b = 12$	$(\sim \parallel)^*$ $\alpha_c = 11$ $\alpha_c = 10$ $\alpha_c = 10$	25 $^\circ\text{C}$ 300 $^\circ\text{C}$ 700 $^\circ\text{C}$	[141]
BaBiBO_4		Ромбич., $Pnma$	$(\sim \perp)$ $\alpha_a = 28$ $\alpha_a = 42$	$(\sim \parallel)$ $\alpha_b = 6$ $\alpha_b = -3$	$(\sim \parallel)$ $\alpha_c = 10$ $\alpha_c = 12$	25 $^\circ\text{C}$ 700 $^\circ\text{C}$	[142]
$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	Изолированные BO_3 $\parallel (001)$	Гексаг. $P6_3$	$(\parallel)$ $\alpha_a = 6$ $\alpha_a = 7$	$(\perp)$ $\alpha_c = 20$ $\alpha_c = 28$		25 $^\circ\text{C}$ 625 $^\circ\text{C}$	[47]
$\text{YBaNa}(\text{BO}_3)_2$	Изолированные BO_3 $\parallel (001)$	Триг., $R-3$	$(\parallel)$ $\alpha_a = 6$	$(\perp)$ $\alpha_c = 26$		25 $^\circ\text{C}$	[143]
$\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$			$(\parallel)$ $\alpha_a = 8$	$(\perp)$ $\alpha_c = 21$		25–550 $^\circ\text{C}$	[143]
$\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$	Винтовые цепочки $\parallel (010)$ из триборатных групп B_3O_9 и треугольников BO_3	Моноклин., $P2_1/c$	$(\perp)$ $\alpha_{11} = 13$ $\alpha_{11} = 15$ $\alpha_{11} = 37$	$(\parallel)$ $\alpha_{22} = 11$ $\alpha_{22} = 11$ $\alpha_{22} = 11$	$(\perp)$ $\alpha_{33} = -3$ $\alpha_{33} = 9$ $\alpha_{33} = 9$	20 $^\circ\text{C}$ 300 $^\circ\text{C}$ 700 $^\circ\text{C}$	[55]
$\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$	Борокислородные слои $\parallel (001)$ из триборатных групп B_3O_8 и B_3O_6	Триг., $R-3m$	$(\perp)$ $\alpha_a = 12$ $\alpha_a = 12$	$(\parallel)$ $\alpha_c = 5$ $\alpha_c = \sim 0$		25 $^\circ\text{C}$ 700 $^\circ\text{C}$	[144]
$\langle \alpha_V \rangle$			40				
Боросиликаты стронция							
$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	Боросиликатные псевдоцепочки $\parallel$ (010) из тетраэдров SiO_4 и треугольников BO_3	Ромбич., $Pnma$	$(\perp)$ $\alpha_a = -1$ $\alpha_a = -1$	$(\parallel)$ $\alpha_b = 24$ $\alpha_b = 24$	$(\perp)$ $\alpha_c = 14$ $\alpha_c = 5$	25 $^\circ\text{C}$ 650 $^\circ\text{C}$	[101]
$\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ $x = 0.28$		Ромбич., $Pnma(0\beta\gamma)00$ $0(0\beta\gamma)000$	$(\perp)$ $\alpha_a = -4$ $\alpha_a = 3$	$(\parallel)$ $\alpha_b = 19$ $\alpha_b = 39$	$(\perp)$ $\alpha_c = 25$ $\alpha_c = -1$	30 $^\circ\text{C}$ 1027 $^\circ\text{C}$	[145]
$x = 0.53$			$\alpha_a = -6$ $\alpha_a = 5$	$\alpha_b = 20$ $\alpha_b = 34$	$\alpha_c = 8$ $\alpha_c = 0$	30 $^\circ\text{C}$ 1027 $^\circ\text{C}$	
$x = 0.78$			$\alpha_a = -8$ $\alpha_a = 7$	$\alpha_b = 21$ $\alpha_b = 33$	$\alpha_c = 8$ $\alpha_c = 2$	30 $^\circ\text{C}$ 1027 $^\circ\text{C}$	
$\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Каркас из тетраэдров BO_4 и SiO_4	Ромбич., $Pnma$	$\alpha_a = 6$ $\alpha_a = 11$	$\alpha_b = 6$ $\alpha_b = 9$	$\alpha_c = 3$ $\alpha_c = 5$	30 $^\circ\text{C}$ 900 $^\circ\text{C}$	[112]
$\langle \alpha_V \rangle$				39			

*Ориентировка плоскости борокислородных групп, указанных во втором справа столбце, относительно оси тензора: $\perp$ – перпендикулярно оси тензора, $\parallel$ – параллельно оси тензора.

7.2. О процессах порядок-беспорядок и термическом поведении

В структурах боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$ существенно различные атомы занимают почти одинаковые позиции. Атомы Ba и Bi различаются как по размеру [132] ($R(\text{Ba}^{2+}) = 1.56$, $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.31$ Å, оба – для координационного числа 8), так по электроотрицательности [146] ($X_{\text{Ba}} = 0.89$, $X_{\text{Bi}} = 1.9$) и строению валентных электронных оболочек – неполновалентный катион Bi^{3+} обладает стереоактивной неподеленной электронной парой. В структуре $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ атомы Ba^{2+} и Bi^{3+} занимают одну систему позиций, которая расщеплена на Ba- и Bi-подпозиции. В структуре соединений $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ катионы Ba^{2+} и Na^+ ($R(\text{Ba}^{2+}) = 1.61$ Å, $R(\text{Na}^+) = 1.38$ Å для координационного числа 9) располагаются в очень похожих по форме и размеру 9-вершинниках, которые, казалось бы, вообще не пригодны для Na (см. рисунок 5.4). Все эти структурные особенности связаны с высокотемпературным генезисом фаз. Указанные соединения получены из расплава или закалкой от температур, близких к плавлению. Термическое воздействие нивелирует различия между атомами, и выше некоторой температуры они оказываются способными занимать единую систему позиций. Эти факторы во многом определяют многие особенности их структуры, и, как следствие, термического поведения.

При охлаждении различия атомов усиливаются, каждый атом вынужден занять свою индивидуальную систему позиций, и порядок структуры возрастает. Минимальной перестройкой, позволяющей достичь этой цели (упорядочения), является расщепление позиций Ba/Bi на бариевую и висмутовую подпозиции в $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, либо разделение уже имеющихся в $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ при высокой температуре полиэдров MO_9 на BaO_9 (побольше) и NaO_9 (поменьше).

При ~ 600 °C на кривой температурной зависимости объема элементарной ячейки $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ можно наблюдать перегиб (см. рисунок 7.1). Мы объясняем это ослаблением различий между атомами Ba и Bi при нагревании и возможным снятием расщепления их подпозиций. Подчеркнем, что соединение $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ не удалось получить твердофазным синтезом, действительно, слишком разные атомы Ba и Bi, по-видимому, не могут занимать одинаковые полиэдры при низких температурах. И лишь при охлаждении (закалке) от высоких температур можно получить эту метастабильную фазу.

Рассмотренные структуры служат новыми яркими иллюстрациями к хорошо известному положению о возможности закалки (замораживания) некоторых особенностей кристаллического строения высокотемпературных фаз при низких температурах. Примеры

сложного расщепления позиции сегодня встречаются все чаще [47,125,141,145,147 и др.]. Не редки случаи, когда кристаллическая фаза выглядит ортодоксальной при комнатной температуре по той причине, что синтезирована она была в высокотемпературных условиях, от которых и унаследовала нетипичные для низких температур особенности. К подобному наследованию особенно склонны вязкие материалы стеклообразующих систем, к которым и относятся обсуждаемые здесь бораты $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В боратных Ва-содержащих и родственных им системах, перспективных для создания нелинейно-оптических и люминесцентных материалов, обнаружено 2 новых бората, 2 новых полиморфных модификации, расшифрована и уточнена кристаллическая структура 6 фаз, обнаружен новый структурный тип, изучено термическое поведение 8 соединений и твердых растворов, измерено их тепловое расширение, обнаружены и изучены полиморфные превращения двух боратов.

1. Обнаружен новый двойной борат $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, его кристаллическая структура определена по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа: соединение относится к семейству боратов $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ с люминесцентными свойствами $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$. Основу структуры составляют изолированные борокислородные треугольники.

2. Обнаружен новый двойной борат $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, кристаллическая структура которого, определенная по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа, относится к новому структурному типу, содержит новый тип слоистого борокислородного полианона. Структура относится к тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}m$, образована параллельными (001) борокислородными слоевыми пакетами сложного строения толщиной $\sim 13 \text{ \AA}$; внутри слоя расположены атомы бария, между слоевыми пакетами – атомы висмута.

Тепловое расширение $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ проявляет анизотропию, не характерную для слоистых структур; при комнатной температуре расширение в плоскости борокислородных слоев (001) $\alpha_{11} = 12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ в два раза сильнее, чем по нормали к ним $\alpha_{33} = 6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. С температурой анизотропия расширения возрастает и при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ расширение вдоль [001] практически нулевое. Такой характер теплового расширения согласуется с положением высокотемпературной кристаллохимии о том, что расширение минимально в плоскости жестких триборатных групп и минимально по нормали к ним. В структуре $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ триборатные группы, формирующие слоевые пакеты, перпендикулярны их плоскости. Именно по этой причине тепловое расширение минимально в направлении, перпендикулярном плоскости слоев.

3. Тепловое расширение бората BaBiBO_4 анизотропно, при нагревании степень анизотропии возрастает вплоть до отрицательного расширения вдоль оси b . В диапазоне $430\text{--}530 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается аномалия диэлектрических свойств, сопровождающаяся изломом

температурной зависимости коэффициентов теплового расширения и изобарной теплоемкости. Эффект связан с фононной подсистемой и может быть вызван сдвиговыми деформациями цепочек из связанных по вершинам жестких групп BiO_3 и BO_3 .

4. Термическое поведение $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$ имеет сложный характер. Особые точки на кривых температурной зависимости параметров ячейки при нагревании свидетельствуют о статистическом разупорядочении атомов Ba и Na, завершающемся полиморфным переходом с формированием новых твердых растворов $(\text{Ba,Na})_2\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$, которые характеризуются уменьшенным вдвое параметром c (и объемом ячейки V). С дальнейшим ростом температуры твердые растворы становятся неустойчивыми и начинают разлагаться в твердой фазе с выделением RE_2O_3 , $RE = \text{Sc}, \text{Y}$.

5. Измерено термическое расширение пяти боратов и трех боросиликатов (твердых растворов): $\alpha_V = 38$ ($\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$), 27 ($\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$), 35 (BaBiBO_4), 37 и 43 ($\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}$ и Y соответственно), 25, 22 и $21 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53$ и 0.78 соответственно). Полученные данные дополняют базу данных по термическому расширению боратов [4] и частично включены в обзор [10]. В целом, среднее объемное расширение по трем боратам Ba, Bi $\alpha_V = 36 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ согласуется с приведенными там данными для боратов бария $\alpha_V = 32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Анизотропия теплового расширения, характерная для большинства боратов, обусловлена наиболее сильным тепловым движением атомов кислорода перпендикулярно связям B–O и слабым – вдоль этих связей; данная работа еще раз подтверждает это положение и дополняет его экспериментальными данными.

6. В работе приведены яркие примеры формирования высокотемпературных фаз закалкой от высоких температур. В структуре боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$ реализуется вхождение существенно различных атомов Ba/Bi и Ba/Na в сходные между собой позиции. Такая структурная особенность связана с высокотемпературным генезисом соединений и тем, что температурное воздействие нивелирует сильные различия между атомами.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic Crystal Structure Data Base–ICSD. Fachinformationszentrum (FIZ): Karlsruhe. – 2014. II version.
2. The Bilbao Incommensurate Structures Database. – 2015 – URL: <http://webbdcristal.ehu.es/incstrdb>.
3. PDF-2 ICDD. International Centre of Diffraction Data.
4. Бубнова, Р.С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов / Р. С. Бубнова, С.К. Филатов. – СПб. : Наука. – 2008. – 758 с.
5. Гурздян Г.Г. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике: Справочник / Г. Г. Гурздян, В.Г. Дмитриев, Д.Н. Никогосян – М. : Радио и связь. – 1991. – 160 с.
6. Becker, P. Borate materials in nonlinear optics / P. Becker // *Adv. Mater.* – 1998. Т. 10, С. 979–991.
7. Бокий, Г. Б. Кристаллохимическая классификация боратов / Г.Б. Бокий, В. Б. Кравченко // *ЖСХ*. – 1966. Т. 7, № 6. С. 920–937.
8. Christ, C.L. A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates / C.L. Christ, J.R. Clark // *Phys. Chem. Miner.* – 1977. – Vol. 2. – P. 59–87.
9. Burns, P. S. Borate Minerals. I. Polyhedral clusters and fundamental building blocks / P. S. Burns, J. D. Grice, F. C. Hawthorne // *Can. Miner.* – 1995. – Vol. 33. – P. 1131–1151.
10. Bubnova R.S. High-temperature borate crystal chemistry / R.S. Bubnova, S. K. Filatov // *Z. Kristallogr.* – 2013. – Vol. 228. – P. 395–428.
11. Filatov, S. K. Borate crystal chemistry / S.K. Filatov, R.S. Bubnova // *Phys. Chem. Glasses.* – 2000. – Vol. 41. – P. 216–224.
12. Huppertz, H. Multianvil high-pressure synthesis of $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$: The first oxoborate with edge-sharing BO_4 tetrahedra / H. Huppertz, B. Eltz // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 9376–9377.
13. Wu, Y. Potassium zinc borate, KZnB_3O_6 . / Y. Wu [et. al.] // *Acta Cryst. Sect. E.* – 2010. – Vol. 66. – P. i45–i45.
14. Филатов, С. К. Высокотемпературная кристаллохимия / С.К. Филатов. – Л.: Недра, 1990. – 288 с.
15. Filatov, S. K. The nature of special points on unit cell parameters temperature dependences for crystal substances / S.K. Filatov, R.S. Bubnova // *Z. Kristallogr.* – 2007. – Suppl. Bd 26. – P. 447–452.

16. Charkin, D.O. Modular Approach as Applied to the Description, Prediction, and Targeted Synthesis of Bismuth Oxohalides with Layered Structures / D.O. Charkin // *Russ. J. Inorg. Chem* – 2008. – Vol. 53. – P. 1977–1996.
17. Hellwig, H. Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 / H. Hellwig, J. Liebertz, L. Bohaty // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – P. 240–244.
18. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L., Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 (BIBO) // *Solid State Comm.* – 1999. – Vol. 109. – P. 249–251.
19. Du, C. Efficient intracavity second-harmonic generation at 1.06 мт in a BiB_3O_6 (BIBO) crystal / C. Du [et al.] // *Appl. Phys. B.* – 2001. – Vol. 73. – P. 215–217.
20. Barbier, J. BaBiBO_4 , a novel non-centrosymmetric borate oxide / J. Barbier [et al.] // *Solid State Sci.* – 2005. – Vol. 7. – P. 1055–1061.
21. Федоров, П.П. Борат бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ – материал для нелинейной оптики / П. П. Федоров, А. Е. Кох, Н. Г. Кононова // *Успехи химии.* – 2002. – Т. 71. – С. 741 – 763.
22. Levin, E.M. The system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ / E.M. Levin, C. L. McDaniel // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1962. – Vol. 45. – P. 355–360.
23. Levin, M. The system $\text{Ba}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ / M. Levin, H. McMurgie // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1949. – Vol. 32. – P. 99–105.
24. Кох, А.Е. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO--BaB}_2\text{O}_4\text{--B}_2\text{O}_3$ / А. Е. Кох [и др.] // *ЖНХ.* – 2005. – Т. 50. – С. 1868 – 1872.
25. Meshalkin, A.B. Study of phase equilibria in system $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$ from 32 to 67 mole % B_2O_3 / A.B. Meshalkin, A. B. Kaplun // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – Vol. 275. – P. e301–e305.
26. Hübner, K.-H. Phase relationships in $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$ system / K.-H. von Hübner // *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* – 1969. – B. 111. – S. 335–340.
27. Фурманова, Н. Г. Кристаллическая структура нового бората бария $\text{Ba}_2(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ / Н. Г. Фурманова [и др.] // *Кристаллография.* – 2006. – Т. 51. – С. 248 – 253.
28. Fröhlich, R. Crystal structure of the low-temperature form of BaB_2O_4 / R. Fröhlich // *Z. Kristallogr.* – 1984. – Bd 168. – S. 109–112.
29. Stone J. L., Keszler D. A., Aka G., Kahn–Harari A., Reynold T. A. Nonlinear optical borate crystal $\text{BaB}_{10}\text{O}_{17}$: Growth, Fabrication, Devices, and Applications of Laser and Nonlinear. Materials / Eds J. W. Pierce., K. I. Schaffers // *Proceeding of SPIE.* Vol. 4268. – 2001. P.175–179.
30. Krogh-Moe, J. On the crystal structure of barium tetraborate, $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ / J. Krogh-Moe, M. Ihara // *Acta Cryst.* – 1969. – Vol. B25. – P. 2153–2154.
31. Каргин, Ю.Ф. Синтез и особенности строения $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ со структурой силленита / Ю.Ф. Каргин, А.В. Егорышева // *Неорган. материалы.* – 1998. – Т. 34. – С. 859 – 863.

32. Каргин, Ю.Ф. Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ / Ю. Ф. Каргин, В. П. Жереб, А. В. Егорышева // ЖНХ. – 2002. – Т. 47. – С. 1362 – 1364.
33. Burianek, M. Improved single crystal growth of the boron sillenite “ $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ ” and investigation of the crystal structure / M. Burianek, P. Held, M. Mühlberg // Cryst Res. Technol. – 2002. – Vol. 37. – P. 785–796.
34. Hyman, A. The crystal structure of bismuth (2:1) borate, $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ / A. Hyman, A. Perlof // Acta Cryst. – 1972. – Vol. B28. – P. – 2007–2011.
35. Filatov, S. The study of $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$: synthesis, crystal structure and thermal expansion of oxoborate $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ / F. Filatov [et al.] // J. Solid St. Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 515–522.
36. Li, L. Bismuth borates: Two new polymorphs of BiB_3O_6 / L. Li [et al.] // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44. – P. 8243–8248.
37. Fröhlich, R. Die kristallstruktur von wismutborat, BiB_3O_6 / R. Fröhlich, L. Bohatý, J. Liebertz // Acta Cryst. – 1984. – Vol. C40. – P. 343–344.
38. Егорышева, А. В. Синтез и кристаллическая структура бората висмута $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ / А. В. Егорышева [и др] // ЖНХ. – 2002. – Т. 47. – С. 37 – 40.
39. Teng, B. Bismuth octoborate, $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ / B. Teng [et al.] // Acta Cryst. – 2002. – Vol. C58. – P. i24–i26.
40. Bubnova, R.S. Crystal growth, crystal structure of new polymorphic modification, beta- $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ and thermal expansion of alpha- $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ / R.S. Bubnova [et al.] // J. Solid St. Chem. – 2010. – Vol. 183. – P. 458–464.
41. Егорышева, А. В. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ / А. В. Егорышева [и др] // ЖНХ. – 2006. – Т. 51. – С. 2078 – 2082.
42. Егорышева, А. В. Субсолидусные фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaB}_2\text{O}_4\text{--B}_2\text{O}_3$ / А. В. Егорышева, Ю. Ф. Каргин // ЖНХ. – 2006. – Т. 51. – С. 1851 – 1854.
43. Hovhannisyan, M. Phase Diagram of The Ternary $\text{BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ System: New Compounds and Glass Ceramics Characterisation / M. Hovhannisyan // Advances in Ferroelectrics. – 2013. – ch. 7.
44. Cai, G. M. Crystal structure and $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ doped luminescent properties of a new borate $\text{Ba}_3\text{BiB}_9\text{O}_{18}$ / G. M. Cai [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44. – P. 2211–2216.
45. Оганесян, М.Р. Синтез нового соединения $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaB}_2\text{O}_4\text{--B}_2\text{O}_3$ / М.Р. Оганесян // Химический журнал Армении. – 2009. – Т. 62. – С. 223 – 224.
46. Hovhannisyan, M. Synthesis of new stoichiometric barium bismuth borate $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$, $\text{BaBi}_8\text{B}_2\text{O}_{16}$ / M. Hovhannisyan [et al.] // Acta Cryst. – 2010. – Vol. A66. – P. s162.
47. Шаблинский, А. П. Изоморфизм и термическое расширение новых кристаллов и стеклокерамики в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ / А. П. Шаблинский [и др.] // Годичн. Собр. РМО и Федоровская сесс. – СПб: Наука. – 2012. – С. 494–495.

48. Володин В.Д. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr , Ba): автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.01. — Москва, 2010. — 158 с.
49. Rafailov, P.M. Synthesis, growth and optical spectroscopy studies of BaBiBO_4 and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystals / P.M. Rafailov [et al.] // *Appl. Phys. B.* — 2010. — Vol. 101. — P. 185–192.
50. Dong, X. Synthesis, growth, crystal structure and optical properties of BaBiBO_4 / X. Dong [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* — 2012. — Vol. 23. — P. 109–112.
51. Reshak, A.H. Energy band structure and density of states for BaBiBO_4 nonlinear optical crystal / A.H. Reshak, I.V. Kityk, S. Auluck, // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 460. — P. 99–102.
52. Reshak, A.H. Linear and nonlinear optical susceptibilities for a novel borate oxide BaBiBO_4 : Theory and experiment / A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk // *J. Sol. State Chem.* — 2008. — Vol. 181. — P. 789–795.
53. Chaliha, R.S., Preparation and Properties of $\text{BaBiBO}_4\text{-SiO}_2$ Glasses / R.S. Chaliha [et al.] // *J. Appl. Glass. Sci.* — 2010. — Vol. 1. — P. 368–377.
54. Kargin, Yu.F. Phase Relations in the $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ System in the Subsolidus Region / Yu.F. Kargin [et al.] // *Acta Cryst.* — 2008. — Vol. 53. — P. 1512–1516.
55. Bubnova, R.S. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a new bismuth barium borate, $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ / R.S. Bubnova [et al.] // *J. Solid St. Chem.* — 2007. — Vol. 180. — P. 596–603.
56. Chaoyang T., Wang Y., The recent Development of Rare Earth-Doped Borate Laser Crystals. In: *Solid State Laser* (Eds. Amin H. Al-Khursan), 2012, p. 63–119.
57. Pan-Lai, L. Preparation and Luminescence Characteristics of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Eu}^{3+}$ Phosphor / L. Pan-Lai [et al.] // *Chin. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 10. — P. 2977–2979.
58. Haumesser, R. Determination of laser parameters of ytterbium-doped oxide crystalline materials / R. Haumesser [et al.] // *J. Opt. Soc. Am.* — 2002. — Vol. B19. — P. 2365.
59. Wang, Y. Study of Crystal $\text{Yb}^{3+}\text{:Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ / Y. Wang, C. Tu // *J. Mater. Res.* — 2004. — Vol. 19. — P. 1203.
60. Wang, Y. Optical spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Nd}^{3+}$ laser crystal / Y. Wang [et al.] // *J. Mod. Opt.* — 2006. — Vol. 53. — P. 1141–1148.
61. Палкина, К. К. Кристаллическая структура $\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ / К.К. Палкина, Кузнецов В. Г., Моруга Л. Г. // *ЖСХ.* — 1973. — Т. 14. — С. 1053–1057.
62. Абдулаев, Г.К. Кристаллическая структура двойного ортобората эрбия и стронция $\text{Er}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ / Г. К. Абдулаев, Х. С. Мамедов // *ЖСХ.* — 1976. — Т. 17. — С. 188–191.
63. Zhang, Y. Red photoluminescence and crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ / Y. Zhang, Y. Li *J. Alloys Compd.* — 2004. — Vol. 384. — P. 88–92

64. He, L. Synthesis of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ and its photoluminescence under UV and VUV excitation / L. He, Y. Wang // *J. Alloys Comp.* – 2007. – Vol. 431. – P. 226.
65. Wei, Q. Growth and spectroscopic properties of Ho^{3+} doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal / Q. Wei [et al.] // *Optical Mat.* – 2008. – Vol. 30. – P. 1495.
66. Reuther C., Schmidt H., Paulmann C., Hengst M., Möckel R., Heide G., 21st Annual Conference of the German Crystallographic Society, Freiberg. 2013. 1. 40.
67. Хамаганова, Т.Н. Кристаллические структуры $\text{Ba}_3\text{Tr}_2(\text{BO}_3)_4$ (TR = La, Pr) / Т. Н. Хамаганова [и др.] // *Кристаллография.* – 1990. – Т. 35. – С. 503 – 505.
68. Pan, S. Synthesis and structure of $\text{Ba}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal / S. Pan, G. Wang, Z. Huang // *J. Chin. Chem.* – 2002. – Vol. 21. – P. 382–384.
69. Yan, J. Crystal structure of a new mini-laser material, $\text{Nd}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$ / J. Yan, H. Hong // *Mat. Res. Bull.* – 1987. – Vol. 22. – P. 1347–1353.
70. Ma, P. Structure of $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal / P. Ma [et al.] // *Mat. Res. Innov.* – 2006. – Vol. 9. – P. 63–64.
71. Morey, G. W. Phase equilibrium relationships in binary system, sodium oxide — boric oxide, with some measurements of the optical properties of the glasses / T. Milman, R. Bouaziz // *Ann. Chim.* – 1968. – Vol. 3. – P. 311–321.
72. Milman, T. Contribution a l'étude des borates de sodium / T. Milman, R. Bouaziz // *Ann. Chim.* – 1968. – Т. 3. – P. 311–321.
73. Polyakova, I. G. Alkali borosilicate systems: phase diagrams and properties of glasses / I. G. Polyakova // *Phys. Chem. Glasses.* – 2000. – Vol. 41. – P. 247–258.
74. Каплун, А. Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в области 48—84 мол. % B_2O_3 / А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин // *ЖНХ.* – 2003. – Т. 48. – С. 1704–1711.
75. Penin, N. Crystal structure of two new sodium borates $\text{Na}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_2\text{Tl}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ / N. Penin, M. Touboul, G. Nowogrocki // *J. Alloys Comp.* – 2004. – Vol. 363. – P. 104–111.
76. Tu J.–M. BaNaBO_3 / J.–M. Tu, D. A. Keszler // *Acta Cryst.* – 1995. – Vol. C51. – P. 1962–1964.
77. Penin, N. Synthesis and crystal structure of three $\text{MM}'\text{B}_9\text{O}_{15}$ borate (M = Ba, Sr and M' = Li; M = Ba and M' = Na) / N. Penin [et al.] // *Intern. J. Inorg. Mater.* – 2001. – Vol. 3. – P. 1015–1023
78. Kokh, A. E. New sodium barium orthoborate $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ / A. E. Kokh [et al.] // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* – 2004. – Vol. 49. – P. 1078–1082.
79. Yu, H. Synthesis, structures, optical properties and electronic structures of two mixed metal borates MBaB_5O_9 (M = Na, K) / H. Yu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – Vol. 585. – P. 602–607.
80. Беккер, Т. Б. Новый тип тройных взаимных систем: система Na, Ba // BO_2 , F / Т. Б. Беккер, П. П. Федоров // *ЖНХ.* – 2014. – Т. 59. – С. 1754–1758.

81. Каплун, А. Б. Кристаллообразование β -BaB₂O₄ в системе BaB₂O₄-Na₂O·BaB₂O₄ / А. Б. Каплун [и др.] // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30. – С. 521–524.
82. Seryotkin, Y. Synthesis and crystal structure of new layered BaNaSc(BO₃)₂ and BaNaY(BO₃)₂ orthoborates / Y. Seryotkin [et al.] // J. Solid St. Chem. – 2010. – Vol. 183. – P. 1200–1204.
83. Rockett, T. J. Phase Relations in the System Boron Oxide–Silica / T. J. Rockett, W. R. Foster // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – Vol. 48. – P. 75–80.
84. Baret, G. Silica - Based Oxide Systems / G. Baret, R. Madar, C. Bernard // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138. – P. 2830–2835.
85. Witzmann, H. Beitrag zur Struktur wasserfreier Strontiumborate / H. Witzmann, G. Herzog // Z. Phys. Chem. (Leipzig). – 1964. – Vol. 225. – P. 197–208.
86. Polyakova, I. G. Alkali borosilicate systems: phase diagrams and properties of glasses / I. G. Polyakova, E. O. Litovchik // Glass Physics and Chemistry. – 2008. – Vol. 34. – P. 369–380.
87. Sun, J. Luminiscence propertira and energy transfer investigations of Sr₂B₂O₅:Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors / J. Sun [et al.] // Ceram. Int. – 2012. – Vol. 38. – P. 5341–5345.
88. Wang, R. Luminiscent characteristic of Sr₂B₂O₅: Tb³⁺, Li⁺ green phosphor / R. Wang, J. Xu, C. Chen // Mater. Let. – 2012. – Vol. 68. – P. 307–309.
89. Cai, L. Luminiscent properties of Sr₂B₂O₅: Tm³⁺, Na⁺ blue phosphor / L. Cai [et al.] // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 40. – P. 6913–6918.
90. Baylor, R. Phase Separation of Glasses in the System SrO–B₂O₃–SiO₂ / R. Baylor, J. J. Brown // J. Amer., Soc. – 1976. – Vol. 59. – P. 131–136.
91. Baylor, R. Subsolidus phase equilibria in the system SrO–B₂O₃–SiO₂ / R. Baylor, J. J. Brown // J. Amer., Soc. – 1976. – Vol. 59. – P. 21–23.
92. Golubkov, V. V. On the Fluctuation Structure of Single-Phase Glasses in the SrO–B₂O₃–SiO₂ System / V. V. Golubkov [et al.] // Glass Phys. Chem. – 2009. – Vol. 35. – P. 455–462.
93. Tyurnina, N. G. Glass formation region and order of formation of crystalline phases in the SrO–B₂O₃–SiO₂ system / N. G. Tyurnina [et al.] // Glass Phys. Chem. – 2010. – Vol. 36. – P. 294–303.
94. Tyurnina, N. G. Density and Microhardness of Glasses / N. G. Tyurnina, Z. G. Tyurnina, S. I. Sviridov // Glass Phys. Chem. – 2009. – Vol. 35. – P. 153–157.
96. Stolyar, S. V. Viscosity of Glass Melts in the SrO–B₂O₃–SiO₂ System. / S. V. Stolyar [et al.] // Glass Phys. Chem. – 2008. – Vol. 34. – P. 509–511.
97. Sun, J. Intense red light emission of Eu³⁺-doped Sr₃B₂SiO₈ for white light-emitting diodes / J. Sun [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2012. – Vol. 159. – P. J107–J114.
98. Wang, Y. Electronic properties and rare-earth ions photoluminescence behaviors in borosilicate: SrB₂Si₂O₈ / Y. Wang [et al.] // J. Solid St. Chem. – 2012. – Vol. 182. – P. 813–820.

99. Berger, T. Hochdrucksynthese und Strukturverfeinerung von Strontium-Danburit / T. Berger, K.-J. Range // Z. Naturforsch. B. – 1996. – Vol. 51. – P. 172–174.
100. Pautov, L. A. Maleevite, $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and pekovite, $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, new mineral species from the Dara-I-Pioz alkaline massiv, Northern Tajikistan: description and crystal structure / L. Pautov [et al.] // Can. Mineral. – 2004. – Vol. 42. – P. 107–119.
101. Krzhizhanovskaya, M. G. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ borosilicate / M. G. Krzhizhanovskaya [et al.] // J. Solid St. Chem. – 2010. – Vol. 183. – P. 2352–2357.
102. Belokoneva, E. L. $\text{Sr}_4\text{B}_2\text{SiO}_9$ with the deficient ortho group $[(\text{B}_{0.67}\text{Si}_{0.33})\text{O}_3]$: crystal structure / E. L. Belokoneva, A. N. Gorjunova, B. V. Mill // Russ. J. Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 42. – P. 1614–1618.
103. Véron, E. Synthesis and Structure Determination of $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$: A New Calcium Borosilicate / E. Véron [et al.] // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52. – P. 4250–4258.
104. Bartl, H. Zur Struktur des Strontium-Pyroborates $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ / H. Bartl, W. Schuckmann // Neues. Jb. Miner. Abh. – 1966. – Vol. 8. – P. 253–258.
105. Lin, Q.-S. Crystal and Electronic Structures and Linear Optics of Strontium Pyroborate / Q.-S. Lin [et al.] // J. Solid St. Chem. – 1999. – Vol. 144. – P. 30–34.
106. Белоусова, О. Л. Твердые растворы ряда $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$ в тройной системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О.Л. Белоусова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – С. 896–901.
107. Филатов, С. К. Термическое расширение боратов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и BaB_4O_7 / С. К. Филатов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32. – С. 647–655.
108. Bubnova, R.S. Strong anisotropic thermal expansion in borates / R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Phys. Stat. Solidi. – 2008. – Vol. 245(b). – P. 2469–2476.
109. Филатов, С.К. Исследование структуры оксобората висмута $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ при температурах 20, 200 и 450 °C / С. К. Филатов [и др.] // ЖНХ. – 2007. – Т. 52. – С. 26–33.
110. Becker P. Top-seeded growth of the bismuth triborate, BiB_3O_6 / P. Becker, J. Liebertz, L. Bohaty // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 203. – P. 149–155.
111. Stein, W.-D. Temperature-dependent X-ray and neutron diffraction study of BiB_3O_6 / S. W.-D. Stein [et al.] // Z. Kristallogr. – 2007. – Bd 222. – S. 680–689.
112. Gorelova, L. A. High temperature behaviour of danburite-like borosilicates $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / L. A. Gorelova [et al.] // Phys. Chem. Glasses. – 2015. – Vol. 56. – P. 189–196.
113. Smith, H. Ueber das bemerkenswerthe Problem der Entwicklung der Krystallformen des Calaverit. / H. Smith // Z. Kristallogr. Mineral. – 1903. – Vol. 37. – P. 209–34.
114. Goldschmidt, V. Ueber Calaverit. / V. Goldschmidt, Ch. Palache, M. Peacock // N. Jahrbuch f. Mineralogie, Beil. Abt.A, – 1931. – Vol. 63. – P. 1–58.

115. Janner, A. The Morphology of calaverite (AuTe_2) from data of 1931 – Solution of an old problem of rational indexes / A. Janner, B. Dam // *Acta Cryst.* – 1989. – Vol. A45. – P. 115–123.
116. Janssen, T. Aperiodic crystal. From modulated phases to quasicrystals. / T. Janssen, G. Chapuis, M. de Boussieu // Oxford University Press, Oxford. – 2007. – 466 p.
117. de Wolff, P.M. The pseudo-symmetry of modulated crystal structures. / P.M. de Wolff // *Acta Cryst.* – 1974. – Vol. A30. – P. 777–785.
118. Brouns, E. An anomaly in the crystal structure of Na_2CO_3 / E. Brouns, J.W. Visser, P.M. de Wolff // *Acta Cryst.* – 1964. – Vol. 17. – P. 614.
119. van Aalst, W. The modulated structure of $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ in a harmonic approximation / W. van Aalst [et al.] // *Glass Phys. Chem.* – 2009. – Vol. 35. – P. 153–157.
120. Dusek, M. Sodium carbonate revised / M. Dusek [et al.] // *Acta Cryst. B.* – 2003. – Vol. 59. – P. 337–352.
121. Petricek, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / M. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus // *Z. Kristallogr.* – 2014. – Vol. 229. – P. 345–352.
122. Bak, P. Ising model with solitons, phasons and 'the devil's staircase' / P. Bak, J. von Boehm // *Phys. Rev. B.* – 1980. – Vol. 21. – P. 5297–308.
123. Schmid, S. Towards a unified description of the AMOB_2O_5 ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs, Tl}$; $\text{M} = \text{Nb, Ta}$) family of compounds / S. Schmid [et al.] // *Acta Cryst.* – 2000. – Vol. B56. – P. 558–564.
124. Anqst, M. Incommensurate Charge Order Phase in Fe_2OBO_3 due to Geometrical Frustration / M. Anqst [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 25. – P. 256402.
125. Bolotina, N. Modulated structure of $\text{Lu}_4\text{AlCu}_2\text{B}_9\text{O}_{23}$ from low temperature single-crystal X-ray data / N. Bolotina, P. Plachinda, E. Belokoneva // *Acta Cryst.* – 2013. – Vol. B69. – P. 329–335.
126. Bubnova, R.S. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (ThetaToTensor-TTT) / R. S. Bubnova, V. A. Firsova, S. K. Filatov // *Glass Physics and Chemistry.* – 2013. – Vol. 39. – P. 347–350.
127. Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Волков С.Н., Филатов С.К., Исследование термических преобразований кристаллической структуры по данным терморентгенографии – RietToTensor, Программа для ЭВМ.
128. Hinrichsen, B., Powder 3D: An easy to use program for data reduction and graphical presentation of large numbers of powder diffraction patterns / B. Hinrichsen [et al.] // *Z. Kristallogr.* – 2004. – Vol. 23. – P. 231–236.
129. Белоусов, Р. И. Алгоритм расчета тензора и построения фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах / Р. И. Белоусов, С. К. Филатов // *Физика и химия стекла.* – 2007. – Т. 33. – С. 377–382.

130. Sheldrick G.M., SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Germany, 1997.
131. Кривовичев, С. В. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров / С. В. Кривовичев, С. К. Филатов. – СПб.: Изд-во СПбГУ. – 2008. – 200 с.
132. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Cryst.* – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.
133. Newnham, R.E. Crystal Structure of Yttrium and Other Rare-Earth Borates / R.E. Newnham, M.J. Redman, R.P. Santoro // *J. Amer. Cer. Soc.* – 1963. – Vol. 46. – P. 253–256.
134. Brown I.D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database / I.D. Brown, D. Altermatt // *Acta Cryst.* – 1985. – Vol. B41. – P. 244–247.
135. Hirshfeld, F. L. Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing? / F. L. Hirshfeld // *Acta Cryst.* – 1976. – Vol. A32. – P. 239–244.
136. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition, Wiley, 2005.
137. International Tables for Crystallography / Ed. E. Price, Vol. C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 2004.
138. Bruker (2003). APEX2 and SADABS. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
139. Stoe & Cie (2006). X-Area. Stoe and Cie, Darmstadt, Germany.
140. Friesse, K. Modulated structure of nepheline / K. Friesse [et al.] // *Acta Cryst.* – 2011. – Vol. B67. – P. 18–29.
141. Volkov, S.N. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ / S. N. Volkov [et al.] // *Z. Kristallogr.* – 2013. – Vol. 228. – P. 436–443.
142. Волков, С.Н., Термическое поведение бората BaBiBO_4 / С. Н. Волков [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 2015. – Т. 41. – С. 844–852.
143. Волков, С. Н. Термическое расширение и полиморфные превращение «порядок–беспорядок» в семействе боратов $\text{BaNaMe}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}$ / С. Н. Волков [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 2012. – Т. 38. – С. 164–174.
144. Krivovichev S.V. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a novel layered borate, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ / S.V. Krivovichev [et al.] // *J. Solid St. Chem.* – 2012. – Vol. 196. – P. 11–16.
145. Volkov, S. Incommensurate modulation and thermal expansion of $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ solid solutions / S. Volkov [et al.] // *Acta Crystallogr.* – 2015. – B71. – P. 489–497.
146. Lide, D. Handbook of Chemistry and Physics / D. Lide // 87nd ed. CRC Press. New York 2007.
147. Antipin A., Structure of fluorite-like compound based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ with lead partly substituting for neodymium / A. Antipin [et al.] // *Acta Crystallogr.* – 2015. – B71. – P. 186–193.