

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

На правах рукописи

Бирюков Ярослав Павлович

**Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические,
магнитные и люминесцентные свойства**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Бубнова Римма Сергеевна

Санкт-Петербург – 2020

Содержание

Введение	4
Глава 1. Кристаллохимия боратов систем $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (обзор литературы)	13
1.1. Общие принципы терموкристаллохимии боратов	13
1.2. Общие принципы кристаллохимии неорганических соединений, содержащих анионоцентрированные полиэдры	17
1.3. Кристаллохимия боратов системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$: фазовые отношения, кристаллические структуры, поведение при высоких температурах или давлениях	18
1.4. Кристаллохимия боратов щелочноземельных и редкоземельных металлов системы $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$: фазовые отношения, кристаллические структуры, поведение при высоких температурах	26
1.5. Заключение	33
Глава 2. Методы синтеза и исследования	35
2.1. Методы синтеза	36
2.1.1. Многоступенчатый твердофазный синтез поликристаллов	36
2.1.2. Получение монокристаллов из охлаждённого расплава	38
2.2. Методы исследования	38
2.2.1. Рентгендифракционные методы	38
2.2.1.1. Рентгенофазовый анализ, уточнение кристаллической структуры по данным порошковой рентгенографии (метод Ритвельда)	38
2.2.1.2. Монокристалльная дифрактометрия, рентгеноструктурный анализ	39
2.2.1.3. Терморентгенография	40
2.2.2. Комплексный термический анализ (термогравиметрия (ТГ) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК))	41
2.2.3. Мёссбауэровская спектроскопия (в широком интервале температур)	41
2.2.4. Рамановская спектроскопия	42
2.2.5. Измерение люминесцентных свойств	43
2.2.6. Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС)	43
Глава 3. Термокристаллохимия боратов системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	44
3.1. Синтетические бораты системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	44
3.1.1. Синтез боратов FeBO_3 и Fe_3BO_6	44
3.1.2. Термическое поведение FeBO_3 и Fe_3BO_6 по данным терморентгенографии, низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии	46
3.1.3. Заключение	60
3.2. Термокристаллохимия вонсенита $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и халсита $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$	61
3.2.1. Мёссбауэровская спектроскопия вонсенита и халсита на ядрах ^{119}Sn	61

3.2.2. Мёссбауэровская спектроскопия вонсенита и халсита на ядрах ^{57}Fe	62
3.2.2.1. Мёссбауэровская спектроскопия вонсенита на ядрах ^{57}Fe	62
3.2.2.2. Мёссбауэровская спектроскопия халсита на ядрах ^{57}Fe	63
3.2.3. Определение химического состава вонсенита и халсита	65
3.2.4. Уточнение и описание кристаллических структур вонсенита и халсита в катионо- и оксоцентрированных полиэдрах	67
3.2.4.1. Кристаллическая структура вонсенита	67
3.2.4.2. Кристаллическая структура халсита	73
3.2.5. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) вонсенита и халсита	76
3.2.6. Термическое расширение вонсенита и халсита по данным высокотемпературной терморентгенографии	77
3.2.6.1. Термическое расширение вонсенита	77
3.2.6.2. Термическое расширение халсита	80
3.2.7. Заключение	85
Глава 4. Поиск, синтез, кристаллическая структура, термические и оптические свойства боратов системы $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	87
4.1. Система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	87
4.1.1. Синтез полиморфных модификаций LuBO_3	87
4.1.2. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) полиморфных модификаций LuBO_3	88
4.1.3. Данные высокотемпературной рамановской спектроскопии LuBO_3	89
4.1.4. Уточнение кристаллической структуры незакаливаемой фазы ВТ- LuBO_3 методом Ритвельда (при 1100 °С)	91
4.1.5. Термическое поведение β -, π - и ВТ- LuBO_3 по данным высокотемпературной терморентгенографии	93
4.1.5.1. Термическое расширение β - LuBO_3	93
4.1.5.2. Фазовый переход π - $\leftrightarrow$ ВТ- LuBO_3 и термическое расширение этих полиморфных модификаций	96
4.1.6. Заключение	101
4.2. Система $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	102
4.2.1. Поиск и синтез боратов в системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	102
4.2.1.1. Синтез моно- и поликристаллов нового моноклинного бората $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$	102
4.2.1.2. Синтез поликристаллов нового кубического бората $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$	103
4.2.1.3. Получение твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$)	104
4.2.1.4. Синтез поликристаллов $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$	106
4.2.2. Термическое поведение $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$	106

4.2.2.1. Расшифровка и уточнение кристаллической структуры нового моноклинного бората $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ по данным рентгеноструктурного анализа	106
4.2.2.2. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$	112
4.2.2.3. Термическое расширение $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$	113
4.2.2.4. Заключение	115
4.2.3. Термическое поведение $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ и исследование люминесцентных свойств твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01-0.375$).....	116
4.2.3.1. Уточнение кристаллической структуры $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ методом Ритвельда .	116
4.2.3.2. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$	119
4.2.3.3. Вклад «мягких» координационных полиэдров в термическое расширение $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$	120
4.2.3.4. Люминесцентные свойства твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01-0.375$).....	124
4.2.3.5. Заключение	128
4.2.4. Термическое поведение $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$	128
4.2.4.1. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$	128
4.2.4.2. Термическое расширение $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$	129
4.2.4.2.1. Вклад полианионов в термическое расширение содержащих $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ группы боратов $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, α - и β - BaB_2O_4	131
4.2.4.2.2. Вклад поликатионов в термическое расширение содержащих $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ группы боратов $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, α - и β - BaB_2O_4	133
4.2.4.3. Заключение	138
Основные результаты	139
Перечень сокращений и условных обозначений	142
Список литературы	143
Приложение А. Статьи по теме диссертационной работы в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, систем Web of Science и Scopus, тезисы докладов	154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы. В настоящее время в современной науке и промышленности актуальными являются как задача дешевого, ресурсоэффективного и простого получения новых материалов, обладающих полезными, заданными и управляемыми свойствами, так и последующего исследования этих свойств и выявления их обусловленности особенностями кристаллической структуры соединений, что в результате приводит к разработке наиболее эффективных методик получения, удешевления производства и оптимизации практического применения новых материалов, в частности, в области высокоточных и высокотемпературных приложений. Интерес к боратам, как к перспективным материалам, обусловлен достаточно широким набором полезных свойств, проявляемых данными соединениями, такими как нелинейно-оптические, люминесцентные, магнитные, пьезоэлектрические и другие. С позиций кристаллохимии бораты так же представляют особый интерес, поскольку в их структуре бор может находиться в двух типах координационных полиэдров – в треугольниках $B(\phi)_3$ и тетраэдрах $B(\phi)_4$, – что позволяет рассматривать данные соединения как обобщение карбонатов (треугольники CO_3), силикатов (тетраэдры $Si(\phi)_4$) (где ϕ – O, OH) и их аналогов, а также обуславливает богатую кристаллохимию этого класса соединений (Бубнова, Филатов, 2008).

Интерес к Fe-содержащим боратам, таким как кальцитоподобный $Fe^{3+}BO_3$, $Fe^{3+}_3BO_6$ (или – $Fe^{3+}(BO_4)O_2$) структурного типа (далее – с. т.) норбергита, людвигито- и пинакиолитоподобным вонсениту $Fe^{2+}_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$ и халситу $(Fe^{2+}, Mg)_2(Fe^{3+}, Sn)(BO_3)O_2$, варвикиту $Fe^{2+}Fe^{3+}(BO_3)O$, полиморфным модификациям α - и β - $Fe^{2+}B_2O_4$, $Fe^{2+}_2B_2O_5$ связан с проявлением в них таких свойств, как магнитные, магнитоакустические, магнитооптические, электрические, электрохимические и резонансные (Attfeld, Bell et al., 1999; Бучельников, Даньшин и др., 2005; Соколов, 2006; Potapkin, Chumakov et al., 2012; Tian, Wang et al., 2017). Данные соединения являются, преимущественно, антиферромагнетиками, которые, в свою очередь, в настоящее время активно изучаются в связи с их применением в качестве элементов памяти в ячейках магниторезистивной памяти с произвольным доступом (MRAM) (Жуков и др., 2011), в областях приборостроения (Potapkin, Chumakov et al., 2012), спинтроники (Jungwirth, Marti et al., 2016), интегральных схем сверхнизкой мощности (Fukami, Zhang et al., 2016) и акустоэлектронике (Хижный и др., 2016). Халсит и вонсенит принадлежат к семейству соединений с 3 Å структурами «обойного» типа, обладают удивительной анизотропией магнитных свойств. Людвигитоподобные бораты, в частности, вонсенит (Whangbo et al., 2002; Vallejo &

Avignon, 2007; Freitas et al., 2009; Knyazev et al., 2019) являются геометрически-фрустрированными антиферромагнетикам, феномен которых является одним из наиболее интенсивно исследуемых в области физики твердого тела в настоящее время (Knyazev et al., 2019). В то же время, за исключением $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (Shimomura, Nakamura et al., 2007), термосталлохимия железосодержащих боратов до сих пор оставалась не изученной. Таким образом, настоящая работа, в частности, направлена на решение данной научной задачи – исследованию влияния магнитных фазовых переходов, окисления железа на изменение магнитной микроструктуры и термических свойств Fe-содержащих боратов.

Бораты щелочноземельных (Ba) и редкоземельных (Lu^{3+}) металлов, такие как полиморфные модификации LuBO_3 (Levin et al., 1961), $\text{LuBa}_3\text{B}_3\text{O}_9$ (Ilyukhin, Dzhurinskii, 1993), $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (Duan, Li et al., 2008), $\text{Lu}_5\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_{17}$ (Hermus, Phan et al., 2017), допированные редкоземельными ионами (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}), проявляют хорошие люминесцентные свойства, используются как красные, зеленые, синие (RGB) люминофоры в светодиодах белого свечения (wLED) (Hörpe, 2009; Pimputkar, Speck et al., 2009; Mikami, Kijima et al., 2011; Hermus, Phan et al., et al., 2017; Duke, Hariyani et al., 2018). Таким образом обусловлен и интерес к поиску новых оптических материалов, в частности, матриц люминофоров, в системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, на поиск новых фаз в которой и направлена данная работа, как и на исследование их люминесцентных и термических свойств.

В настоящей работе в качестве **объектов исследования** выбраны Fe-содержащие бораты $\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3$, $\text{Fe}^{3+}_3\text{BO}_6$, ромбический вонсенит и моноклинный халсит (оба – с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO})_3\text{O}_2$), на примере которых исследовалось влияние протекающих с ростом температуры магнитных фазовых переходов, окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} на термическое поведение данных соединений. В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в качестве объектов исследований были выбраны полученные в рамках выполнения диссертации новые моноклинный (новый структурный тип) $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и изоструктурный $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ кубический $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ бораты, а также серия допированных Eu^{3+} твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$), борат $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, содержащий в своей структуре триборатные кольца $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ аналогично нелинейно-оптическому BaB_2O_4 , и все три известные полиморфные модификации LuBO_3 .

Целью работы является поиск, синтез, исследование термических, магнитных и люминесцентных свойств новых и некоторых известных боратов систем $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Основные задачи. 1. Поиск и синтез боратов в системах $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. **2.** Исследование термических свойств (фазовые переходы, расчет

коэффициентов и главных значений тензора термического расширения) методами терморентгенографии и комплексного термического анализа (термогравиметрия (ТГ), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)). 3. Определение и уточнение кристаллических структур Fe-содержащих боратов (вонсенит) и боратов системы BaO–Lu₂O₃–B₂O₃ (BT-LuBO₃, Lu₅Ba₆B₉O₂₇, Lu₂Ba₃B₆O₁₅) по рентгендифракционным монокристалльным и порошковым данным методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и Ритвельда. 4. Исследование боратов системы FeO–Fe₂O₃–B₂O₃ по данным метода мёссбауэровской спектроскопии (в широком интервале температур), а именно – магнитных микроструктуры и свойств, распределения катионов железа и олова по позициям, определение их степени окисления, координационного окружения, их изменения с ростом температуры. 5. Допирование и исследование люминесцентных свойств твёрдых растворов (Lu_{1-x}Eu_x)₂Ba₃B₆O₁₅ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$). 6. Выявление обусловленности термического расширения всех исследуемых в рамках работы соединений особенностями их кристаллической структуры.

Методы синтеза и исследований. 1. Синтез образцов проводился методами твердофазного синтеза и кристаллизацией из охлажденного расплава в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН). 2. Фазовый состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа (РФА). Эксперименты выполнялись в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгендифракционные методы исследования» (дифрактометры Rigaku MiniFlex II Cu K α и Co K α , РЦ СПбГУ «РДМИ»). 3. Расшифровка и уточнение кристаллической структуры вонсенита и Lu₅Ba₆B₉O₂₇ по монокристалльным данным (дифрактометр Bruker SMART APEX II, Mo K α , ИХС РАН). Уточнение структур по порошкам проводилось методом Ритвельда, в т. ч. в широком интервале температур; терморентгенографические эксперименты (Rigaku Ultima IV с термоприставкой, РЦ СПбГУ «РДМИ»). 4. Магнитные микроструктура и свойства, распределение катионов железа и олова по позициям, определение их степени окисления (в широком интервале температур), определялись методом мёссбауэровской спектроскопии в Институте физики Казанского (Приволжского) федерального университета (К(П)ФУ). 5. Термическое поведение исследовалось методами термического анализа (ТГ, ДСК) на приборе STA 429 CD NETZSCH (ИХС РАН). 5. Химический состав природных образцов определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в РЦ СПбГУ «Геомодель». 6. Оптические свойства (рамановская спектроскопия, люминесценция) измерялись в РЦ СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества») (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ»).

Научная новизна. 1. Впервые для Fe-содержащих боратов (FeBO_3 , Fe_3BO_6 , минералы вонсенит и халсит с уточненными эмпирическими формулами $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, соответственно), комплексом *in situ* методов терморентгенографии, термического анализа, низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии исследовано в широком интервале температур распределение катионов переходных металлов по позициям, их степень окисления, координационное окружение, магнитные микроструктура и свойства, а также термическое расширение и термическое поведение; для вонсенита и халсита уточнены кристаллические структуры по данным метода мёссбауэровской спектроскопии, а также химический состав минералов по данным метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). **2.** В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружены и синтезированы два новых бората (моноклинный, новый структурный тип $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и кубический $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$), расшифрована и уточнена их кристаллическая структура, исследованы термические свойства, а также люминесцентные серии твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$). **3.** Впервые уточнена структура высокотемпературного незакаливаемого полиморфа ВТ- LuBO_3 при 1100 °С, исследовано термическое расширение всех трёх полиморфов LuBO_3 . **4.** Определены коэффициенты термического расширения 10 боратов, в том числе главные значения тензора, выявлена структурная обусловленность расширения каждого из боратов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Впервые выявлены корреляции между магнитным фазовым переходом типа «антиферромагнетик-парамагнетик» и температурной зависимостью параметров элементарной ячейки боратов FeBO_3 и Fe_3BO_6 . Практически незаметные изменения температурной зависимости параметров этих боратов проявляются в скачкообразном изменении коэффициентов термического расширения, что характерно для фазовых переходов II рода.
2. В вонсените $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и халсите $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ при нагревании на воздухе окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} происходит приблизительно при 230 и 330 °С соответственно, из-за меньшего размера иона Fe^{3+} приводит к уменьшению объема ячейки и замедлению объемного термического расширения. Вследствие отсутствия компенсации избыточного положительного заряда ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) окисление завершается твердофазным разложением с образованием α -

Fe_2O_3 и $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$. В халсите впервые обнаружено частичное магнитное упорядочение с $T_c \approx 110^\circ\text{C}$, приводящее к резкому изменению термического расширения.

3. Фазовый переход π - (с. т. псевдоволластонита) $\leftrightarrow$ ВТ- LuBO_3 (незакаливаемый высокотемпературный полиморф) является обратимым и изосимметричным, а ВТ-фаза может рассматриваться как промежуточная в серии обратимых фазовых переходов I рода в LuBO_3 $\pi \leftrightarrow \text{ВТ} \leftrightarrow \beta$ (кальцитоподобная). Модель для уточнения моноклинной кристаллической структуры незакаливаемого ВТ-полиморфа LuBO_3 методом Ритвельда при 1100°C выбрана по данным высокотемпературной рамановской спектроскопии, согласно которым выявлена тетраэдрическая координация бора кислородом $[\text{BO}_4]^{5-}$.
4. В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружены два новых тройных соединения $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ близкой стехиометрии. Расшифровка структур этих боратов показала, что они оба относятся к структурам с изолированными анионами: в $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$, новый структурный тип, встречаются изолированные атомы бора в тройной координации кислородом и один атом бора координирован шестью атомами кислорода с половинной заселенностью позиций, образуя полиэдр $[\text{B}(\text{O}_{0.5})_6]^{3-} \equiv [\text{BO}_3]^{3-}$; в $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, с. т. $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ – изолированные димеры из двух вершинносвязанных треугольников. Крупные полиэдры бария в обоих боратах образуют каркасы, расположение октаэдров $[\text{LuO}_6]^{9-}$ в них различное: в $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ полиэдры лутеция формируют зигзагообразные цепи вдоль оси c , в $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ – располагаются в каналах каркаса.

Достоверность результатов и выводов настоящей работы обусловлена: **(1)** выполнением экспериментов квалифицированными кадрами с использованием современной сертифицированной аппаратуры; **(2)** изучением термического поведения исследуемых объектов *in situ* методами (терморентгенография, термический анализ, спектроскопические методы) и согласованностью их данных между собой; **(3)** расшифровкой и уточнением кристаллических структур; **(4)** обсуждением результатов с ведущими специалистами в соответствующих областях; **(5)** воспроизводимостью результатов.

Практическая значимость. Исследуемые в рамках настоящего проекта известные и новые бораты как уже применяются, так и являются перспективными материалами для различных приложений (элементы мёссбуэровских источников синхротронного излучения, электродные материалы в газовых сенсорах, литий-ионных аккумуляторах,

люминофоры и др.), которые также могут находить своё применение и в условиях переменных температур, вследствие чего знание свойств таких материалов в широком диапазоне температур является необходимым, в том числе с целью выявления фундаментальных зависимостей «состав–структура–свойства».

(1) Хорошие результаты продемонстрировал реализуемый и развиваемый в рамках выполнения настоящей работы подход, заключающийся в привлечении нескольких *in situ* методов для исследования влияния температуры на процессы магнитных фазовых переходов и окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с повышением температуры на термическое поведение Fe-содержащих боратов. **(2)** Для оксобората халсита впервые установлена критическая температура $T_c \approx 110$ °C, до которой соединение частично магнитоупорядочено, что позволяет предположить о перспективности халситоподобных соединений как магнитных материалов. **(3)** В ходе выполнения настоящей работы были получены два новых бората в системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, один из которых – нового структурного типа. Получена серия твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$), при накачке 312 нм с увеличением концентрации ионов европия координата цветности CIE смещается из синей области в сторону красной, лучший квантовый выход 17% демонстрирует образец с $x = 0.18$. Можно предположить, что бораты обоих семейств, $\text{REE}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и $\text{REE}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, за счет возможности широкого изоморфного замещения (путем замещения как редкоземельного элемента в самой матрице, так и иона-допанта) могут являться перспективными матрицами для новых люминофоров. **(4)** Данные о кристаллических структурах $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и вонсенита (уточненной при 25 и 125 °C) депонированы в базу структурных данных CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre): № 1917796, 2004063 и 2009803. **(5)** Рассчитанные коэффициенты термического расширения, включая главные значения тензора, включены в базу данных TENSORBASE.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на конференциях различного уровня в форме устных и стендовых сообщений: 32nd European Crystallographic Meeting ECM 32 (Вена, Австрия, 2019); XVIII и XIX Международные совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Екатеринбург, 2014; Апатиты, 2019); международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2018); IX национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2018); IX всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2018); конференция и школа «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов» (Екатеринбург, 2018); Ninth International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts and

Second International Conference on Phosphate Materials (Оксфорд, Англия, 2017); региональные конференции «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (Санкт-Петербург, 2015, 2016); первый российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016); International conference «Borates, Phosphates 2014» (Пардубице, 2014); ряд молодежных научных конференций ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2013, 2014, 2016–2019); XIII конференция СНО геологического факультета СПбГУ «Геология в различных сферах» (Санкт-Петербург, 2014). Тезисы всех докладов опубликованы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 33 работы (см. Приложения 1 и 2), среди которых 9 статей в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, систем Web Of Science и Scopus (2 – Acta Crystallographica Section B, 2 – Materials Chemistry and Physics, 1 – Solid State Sciences, 1 – Acta Crystallographica Section A, 2 – Физика и химия стекла, 1 – Журнал структурной химии).

Личный вклад автора состоит в поиске и проведении синтеза моно- и поликристаллов всех исследуемых в рамках настоящей работы образцов боратов (за исключением серии твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$)), выполнении рентгенофазового анализа всех образцов с последующим определением фазового состава, параметров элементарной ячейки, обработке данных терморентгенографии в программных комплексах методом Ритвельда с последующим уточнением кристаллической структуры в широком интервале температур. Данные термического анализа, мёсбауэровской и рамановской спектроскопии, определение и расчет химического состава, решение кристаллических структур по порошковым и монокристалльным рентгенодифракционным данным интерпретировались при непосредственном участии автора работы. Также автор участвовал в обсуждении и постановке задач для перечисленных исследований. Обсуждение и интерпретация полученных в рамках выполнения работы результатов проводились совместно с научным руководителем и соавторами совместных публикаций.

Структура и объем диссертации. Настоящая работа состоит из введения, четырех глав, обобщения основных результатов, перечня сокращений, списка цитируемой литературы и двух приложений. Глава 1 посвящена обзору литературных данных по кристаллохимии Fe(II,III)-, Ba- и Lu-содержащих боратов, глава 2 – описанию экспериментальной части выполнения диссертации, главы 3 и 4 – изложению основных результатов исследований. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, 82 рисунков, 51 таблицы, перечня сокращений и списка библиографических ссылок из 21 и 136 наименований, соответственно.

Работа выполнена в лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН). Рентгенографические эксперименты проводились в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» (РЦ СПбГУ «РДМИ») и частично в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия проводилась в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» (РЦ СПбГУ «Геомодель»). Рамановские спектры были получены, а люминесцентные свойства измерены в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ»). Термический анализ (ТГ, ДСК) проводился в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН). Мёссбауэровские эксперименты проводились в Институте физики Казанского (Приволжского) федерального университета (К(П)ФУ). Природные образцы (вонсенит и халсит) были предоставлены чл.-корр. РАН, д.г.-м.н., проф. И. В. Пековым (геологический факультет, кафедра минералогии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова).

Работа выполнена в Лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН (ИХС РАН) в соответствии с основными направлениями фундаментальных научных исследований Российской академии наук в рамках планов научных исследований ИХС РАН 2016–2018 г. («Разработка принципов доминирования анизотропии термических вибраций атомов в формировании кристаллической структуры, термических и оптических свойств», уникальный номер темы: № 0097-2018-0002, № гос. регистрации: АААА-А16-116020210282-3), 2019–н/в («Кристаллохимические критерии создания новых оптических (нелинейно-оптических, лазерных, люминесцентных материалов на основе боратов и боросиликатов», уникальный номер темы: № 0097-2019-0013, № гос. регистрации: АААА-А19-119022290089-5), а также поддержана проектами РФФИ (18-33-00644-мол_а (рук.), 18-29-12106-мк, 18-03-00679-а, 15-03-05845-а).

Благодарности. Автор глубоко признателен научным руководителям и учителям, д.х.н. Римме Сергеевне Бубновой и д.г.-м.н., проф. Станиславу Константиновичу Филатову (Институт наук о земле СПбГУ), за предложенную тему работы, руководство работой, всестороннюю помощь и консультирование по теме диссертации, а также за поддержку на всех этапах её выполнения. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН – к.г.-м.н., с.н.с. А.П. Шаблинскому за проведение монокристалльных экспериментов, обработку их данных и обучение рентгеноструктурному анализу, н.с. В.А. Фирсовой за консультации по обработке экспериментальных данных в программном комплексе RietToTensor, м.н.с.

О.Ю. Шорец и инж.-иссл. Л.Г. Галафутник – за помощь в проведении синтеза. Автор благодарит к.г.-м.н., доц. М.Г. Кржижановскую (Институт наук о земле СПбГУ) за консультации, обучение уточнению структур методом Ритвельда, а также проведение терморентгенографических экспериментов. За выполнение и обсуждение результатов термического анализа автор признателен к.т.н., с.н.с. В.Л. Уголкову (ИХС РАН). За проведение мёссбауэровских экспериментов, а также плодотворную совместную работу в исследовании терموкристаллохимии железосодержащих боратов автор благодарен к.ф.-м.н., доц. Ф.Г. Вагизову и м.н.с. А.Л. Зиннатуллину (оба – Институт физики К(П)ФУ). За предоставление природных образцов вонсенита и халсита автор признателен чл.-корр. РАН, д.г.-м.н., проф. И. В. Пекову (геологический факультет, кафедра минералогии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова). Спектрально-оптические свойства (рамановская спектроскопия, люминесценция) не могли бы быть измерены без участия д.ф.-м.н., доц. А.В. Поволоцкого (Институт химии СПбГУ) и к.ф.-м.н. И.Е. Колесникова (РЦ СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества») (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ»). Также автор глубоко признателен всем соавторам опубликованных совместных работ.

Глава 1. Кристаллохимия боратов систем $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (обзор литературы)

В первой главе основное внимание уделено обзору литературных данных по фазовым отношениям в системах $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, исследованию кристаллической структуры и свойств двойных и тройных соединений данных систем как при нормальных, так и при воздействии экстремальных условий (высокие температуры или давления). Также кратко рассмотрены основные принципы термокристаллохимии боратов и кристаллохимии неорганических соединений, содержащих анионоцентрированные полиэдры.

1.1. Общие принципы термокристаллохимии боратов

В первой половине XX века дифракцию рентгеновских лучей использовали для расшифровки кристаллических структур различных соединений в комнатных условиях, данные исследования заложили основу современной кристаллохимии. В 1970-е годы в кристаллохимии стали интенсивно развиваться новые направления, в частности, изучение вариаций кристаллической структуры в зависимости от химического состава, температуры и давления, что привело к созданию «сравнительной кристаллохимии» (Hazen, 1977; Филатов, 1990). На основании данных, полученных, в основном, методом дифракции рентгеновских лучей поликристаллами при различных температурах и давлениях, были выявлены основные закономерности и сформулированы принципы кристаллохимии высоких температур (Филатов, 1990). К концу XX века появилось большое количество работ, посвященных исследованию различных химических соединений (Hazen, Finger, 1982, 2000), их термического поведения, но обобщенных сведений по боратам не имелось до появления монографии (Бубнова, Филатов, 2008).

В структуре боратов атом бора может находиться в двух типах координационных полиэдров по отношению к кислороду и гидроксильным группам: в треугольниках $\text{B}(\text{ф})_3$ и тетраэдрах $\text{B}(\text{ф})_4$ (где ф – O, OH), что позволяет рассматривать данные соединения с позиции структурной химии как обобщение силикатов, карбонатов и их аналогов. Длины связей B–O в борокислородных треугольниках изменяются в диапазоне 1.351–1.403 Å, средняя 1.37 Å. В тетраэдрах длины связей B–O изменяются в диапазоне 1.462–1.512 Å, средняя 1.47 Å (Hawthorne et al., 1996). В треугольниках $[\text{BO}_3]^{3-}$ разброс значений углов $\angle \text{O-B-O}$ составляет 114–126°, средняя величина близка к 120°; разброс длин ребер O–O

2.08–2.52 Å. Три валентных электрона атома бора формируют три связи В–О, поэтому валентные усилия связи равны в среднем 1 в. е., но их разброс может быть значительным: от 1.19 до 0.86 в. е. Если в треугольниках угол $\angle \text{O–B–O}$ меньше 120° , то атомы бора находятся над плоскостью, проведенной по атомам кислорода, образуя зонтичную форму полиэдра (Бубнова, Филатов, 2008). В тетраэдрах $[\text{BO}_4]^{5-}$ разброс значений углов $\angle \text{O–B–O}$ составляет $104\text{--}115^\circ$, средняя величина 109.5° ; три валентных электрона бора образуют четыре связи с атомами кислорода со средним усилием связи 0.75 в. е., разброс значений составляет 0.95–0.69 в. е. Тетраэдр $[\text{BO}_4]^{5-}$ искажен за счет различия длин связей В–О, одна из которых обычно короче (или длиннее) трех остальных (Бубнова, Филатов, 2008). Наличие у бора двух типов координационных полиэдров является определяющим фактором в формировании уникального разнообразия группировок, характерных только для боратов. Типы группировок, как и другие особенности строения боратов, подробно рассмотрены в фундаментальной работе, посвященной кристаллохимии боратов и боросиликатов (Бубнова, Филатов, 2008), и в настоящей работе не приводятся.

Воздействие экстремальных условий (высокие температуры и / или давления) вызывает определенные структурные изменения. Как правило, с ростом температуры симметрия повышается и координационное число (далее – К. Ч.) бора уменьшается с 4 до 3, в то время как с повышением давления наблюдается обратная ситуация – симметрия уменьшается, а К. Ч. увеличивается с 3 до 4 (Bubnova, Filatov, 2013). Полиэдры $[\text{BO}_5]^{7-}$ и $[\text{BO}_6]^{9-}$ еще не были обнаружены в синтетических, природных боратах и стёклах, но в работе (Trachenko, Brazhkin et al., 2008) методом компьютерного моделирования было показано, что воздействие давлений свыше 150 ГПа на стекло состава B_2O_3 должно привести к образованию данных структурных единиц.

Все элементы по координации можно разделить на имеющие «жесткую» или «мягкую» координацию. «Жесткие» координационные полиэдры обладают высокой прочностью связей (от 0.7 в. е. и выше), постоянны в широком диапазоне термодинамических условий. К ним относятся треугольники (например, $[\text{BO}_3]^{3-}$ и др.) и тетраэдры (например, $[\text{BO}_4]^{5-}$ и др.). В работах (Bubnova, Shepelev et al., 2002; Shepelev, Bubnova et al., 2005; Filatov, Bubnova et al., 2005; Bubnova, Filatov, 2013; Bubnova, Volkov et al., 2017), посвященных исследованию изменению структур боратов в условиях повышенных температур методами низко- и высокотемпературной монокристаллической терморентгенографии, было экспериментально показано, что прочные связи В–О с ростом температуры практически не изменяются, таким образом, образуя «жесткие» полиэдры и / или их группировки. Для «мягких» координационных полиэдров характерна слабая

прочность связей 0.03–0.3 в. е., что приводит к их легкой изменчивости. Такими элементами, например, являются Na, Ca, Sr, Mn^{2+} , Y, Zr, Hf, Th, Ce^{4+} , U^{4+} (для всех К. Ч. = 6–8), K, Tl^+ , Cs, Sr, Ba, Pb^{2+} , La, Ce^{3+} (К. Ч. = 9–12). Например, влияние «мягких» полиэдров на расширение оксидов, силикатов, боратов и ванадатов приводится в работах (Ribbe, Megaw et al., 1969; Ohashi, Finger, 1974; Winter et al., 1977; Hazen, Prewitt, 1977; Бубнова и др., 1992; Filatov, Bubnova et al., 2005). Вклад как «жестких», так и «мягких» координационных полиэдров в анизотропию термического расширения боратов нашел отражение и в настоящей работе, что будет рассмотрено в последующих главах.

Основными принципами термосталлохимии, согласно работе (Филатов, 1990), являются: (1) воздействие температуры одинаково во всех направлениях, поэтому термические деформации кристаллов определяются их структурой и описываются симметрическим тензором второго ранга, (2) ангармоничность тепловых колебаний атомов вызывает увеличение межатомных расстояний – тепловое расширение, само же расширение тем больше, чем ангармоничнее колебания и чем больше их амплитуда, т. е. чем менее прочными являются связи, (3) повышение температуры кристаллов, заключающееся в возрастании теплового движения атомов и молекул (колебания, вращения, перескоки), вызывает цепочку преобразований, результатом которых является повышение симметрии (Филатов, 1985).

Для объяснения резко анизотропного характера термических деформаций боратов авторы монографии (Бубнова, Филатов, 2008) приводят следующие положения: (1) существенно ковалентные химические связи В–О в треугольниках и тетраэдрах обуславливают термические колебания атомов бора и кислорода, резко возрастающие с повышением температуры, предпочтительно перпендикулярно этих связей, (2) треугольники и тетраэдры в боратах практически не изменяются с температурой, длина связей В–О незначительно увеличивается с возрастанием температуры, (3) в жестких группах, которые образованы объединением через атомы кислорода трех В–О-полиэдров или объединением четырёх-шести В–О-полиэдров, длины и углы связей практически не изменяются с температурой, в группах максимальные оси эллипсоидов термических колебаний атомов бора и кислорода располагаются преимущественно перпендикулярно плоскости В–О-треугольников, из которых образуются некоторые боратные группы, (4) жесткие группы, объединенные в полианионы через общие атомы кислорода, могут разворачиваться друг относительно друга как шарниры. В качестве причин резкой анизотропии термических деформаций боратов рассматривается взаимный разворот

жестких борокислородных групп по механизму сдвигов (моноклинные и триклинные кристаллы) или, в общем случае, шарниров (кристаллы любой симметрии).

Общие положения фазовых и структурных преобразований боратов в функции от температуры по (Бубнова, Филатов, 2008) следующие:

1. Прочность В–О связей (внутри и между «жесткими» борокислородными группами) и способность этих групп разворачиваться друг относительно друга вокруг общих атомов кислорода определяют уникальную «вязкость» боратных кристаллов и стекол, которая характеризует их термическое поведение. Анизотропия деформаций боратов описывается с использованием механизма сдвигов и шарниров. В то же время важную роль в интенсивности термического расширения играют катионы (величина среднего линейного термического расширения уменьшается с возрастанием прочности связей: увеличением валентности катиона и уменьшением его размера).
2. Изучение фазовых превращений позволяет выявить следующие закономерности:
 - 2.1. Практически все водные бораты в результате дегидратации (удаления или потери воды из вещества) аморфизуются.
 - 2.2. Переход водных боратов в безводные обычно является многостадийным процессом. Температура как дегидратации, так и аморфизации повышается по мере повышения валентности катиона и размерности аниона.
 - 2.3. «Боратная перегруппировка». Из аморфной фазы, образующейся в результате дегидратации водных боратов, при дальнейшем повышении температуры кристаллизуются безводные бораты, в основном содержащие В–О-группировки, отличные от типа групп в исходных водных боратах. Основной чертой «боратной перегруппировки» является тенденция возрастания содержания бора в треугольной координации.
 - 2.4. Для боратов, вследствие их исключительной вязкости, характерны заторможенные фазовые переходы.
 - 2.5. В боратах, в частности, в связи с их вязкостью, обнаружен редко встречающийся в других классах соединений тип изосимметричного полиморфного перехода.
3. Вакуумная обработка гидросолей. Развита представления о сходном воздействии повышенной температуры и пониженного давления паров воды на процесс дегидратации гидросолей, что может быть интересно для низкотемпературных технологий (технологий комнатной температуры).

4. Аналог температуры стеклования для кристаллов. При нагревании происходит резкое повышение подвижности ионов в кристаллах, которое приводит к началу фазового перехода из метастабильного состояния, аналогично тому, как это происходит со стеклом при температуре стеклования.

1.2. Общие принципы кристаллохимии неорганических соединений, содержащих анионоцентрированные полиэдры

Традиционно, кристаллическая структура неорганических соединений может быть описана в терминах катионоцентрированных полиэдров, однако, дополнительную информацию может дать и её представление в анионоцентрированных. В основе такого подхода лежит представление структур, в которых могут быть выделены комплексы, образуемые объединением анионоцентрированных полиэдров, т. е. тех полиэдров, в центре которых расположен анион (например, дополнительный атом кислорода), а вершины заняты катионами. Начало «анионоцентрированной кристаллохимии» было положено в работах (Bergerhoff, Paeslack, 1968; Caro, 1968). Своё развитие она получила в работах (Кривовичев и др., 1998; Кривовичев, Филатов, 2001; Krivovichev, Mentré et al., 2013). Изначально, с позиций такого подхода были описаны неорганические соединения с выделенными в них тетраэдрами $[OA_4]$ (где A – металл), которые были изначально обнаружены в фосфатах, арсенатах, ванадатах, в структуре которых присутствуют «дополнительные» атомы кислорода, не входящие в тетраэдры $[TO_4]$. Данные полиэдры могут объединяться по вершинам (A), ребрам (AA) и граням (AAA). Впоследствии, анионоцентрированные полиэдры были обнаружены в структурах многих минералов, неорганических соединений. В оксосолях, т. е. соединениях с «дополнительными» атомами кислорода, длины связей $O-A$ являются более короткими, чем связи, образуемые атомами металла A с другими анионами в структуре, в то же время они являются одними из наиболее прочных в структурах, что и позволяет их рассматривать как самостоятельные структурные единицы. Наиболее распространенным типом анионоцентрированных полиэдров является оксоцентрированный тетраэдр $[OA_4]$.

Данный подход, в частности, нашел отражение и в настоящей работе, где исследовались оксобораты $Fe_3(BO_4)O_2$ (или Fe_3BO_6), вонсенит и халсит с идеализированной формулой $Fe^{2+}_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$ (или Fe_3BO_5). В случае с $Fe_3(BO_4)O_2$ имеются два независимых от бора атома кислорода, каждый из которых окружен тремя атомами Fe^{3+} , образуя оксоцентрированные цепочки, сложенные треугольниками $[OFe_3]^{7+}$.

В структурах вонсенита и халсита также имеются два независимых атома кислорода, образующие с металлами тетраэдры $[OM_4]^{n+}$ и пирамиды $[OM_5]^{n+}$.

1.3. Кристаллохимия боратов системы $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$: фазовые отношения, кристаллические структуры, поведение при высоких температурах или давлениях

Благодаря редкому сочетанию магнитных (Соколов, 2006), магнитоакустических (Бучельников, Даньшин и др., 2005), магнитооптических (Attfield, Bell et al., 1999), резонансных (Potapkin, Chumakov et al., 2012), электрических и электрохимических (Tian, Wang et al., 2017) свойств, железосодержащие бораты являются объектами многочисленных исследований. Эти соединения являются, преимущественно, антиферромагнетиками. В настоящее время антиферромагнетики активно изучаются в связи с их потенциальным применением в областях спинтроники (Jungwirth, Marti et al., 2016), интегральных схем сверхнизкой мощности (Fukami, Zhang et al., 2016), приборостроения (Potapkin, Chumakov et al., 2012), в качестве элементов памяти в ячейках магниторезистивной памяти с произвольным доступом (Жуков и др., 2011) и акустоэлектронике (Хижный и др., 2016).

Известны фазовые отношения в системах $Fe_2O_3-B_2O_3$ (Makram et al., 1972) и $FeO-B_2O_3$ (Jakobsson et al., 2016), хотя данные по фазовым отношениям в тройной системе $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$, как и данные по термодинамическим характеристикам на настоящий момент неизвестны. По данным авторов указанных выше работ, а также международной базы монокристалльных данных ICSD-2016 (Inorganic Crystal Structure Database) и базы данных COD (Crystallography Open Database) (Gražulis, Daškevič et al., 2012) известны полученные методом синтеза при высоких температурах и давлениях четыре бората железа степени окисления 2+, **FeB_4O_7** (Neumair, Knyrim et al., 2009; Jakobsson et al., 2016), полиморфные модификации α - и β - **FeB_2O_4** (Knyrim, Huppertz, 2008; Neumair et al., 2009) и **$Fe_2B_2O_5$** (Neumair, Huppertz, 2009; Jakobsson et al., 2016), два бората Fe^{3+} , **$FeBO_3$** (Makram et al., 1972; Diehl, 1975) и **Fe_3BO_6** (White et al., 1965; Makram et al., 1972), а также два бората железа смешанной степени окисления, **$Fe^{2+}Fe^{3+}(BO_3)_3O$** (Бучельников, Даньшин и др., 2005) и **$Fe^{2+}_2Fe^{3+}(BO_3)_2O_2$** (Swinnea, Steinfink, 1983). В природных условиях железо-содержащие бораты встречаются, в основном, как минералы скарнов вонсенит (Swinnea, Steinfink, 1983) и халсит (Ямнова и др., 1978) с идеализированной формулой $Fe^{2+}_2Fe^{3+}(BO_3)_2O_2$.

Фазовая диаграмма системы $FeO-B_2O_3$ предлагается в работе (Jakobsson et al., 2016) (Рисунок 1а), однако, несмотря на то, что кристаллизующиеся в ней бораты могут быть

получены методом синтеза при высоких температурах и давлениях, последний параметр на диаграмме не отражен, принятый равным нормальному давлению. Система $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ описана в работе (Makram et al., 1972) (Рисунок 1б). В работе (Makram et al., 1972) отмечается, что FeBO_3 и Fe_3BO_6 плавятся инконгруэнтно: в случае с FeBO_3 происходит плавление с образованием фаз Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 . В результате плавления Fe_3BO_6 образуется расплав и фаза Fe_2O_3 .

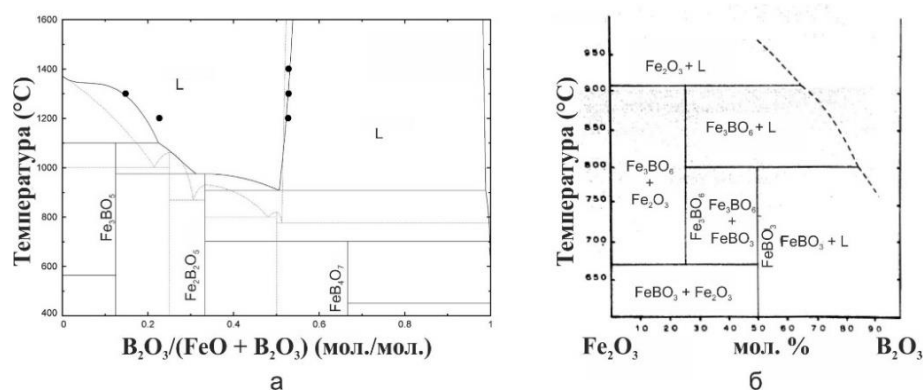


Рисунок 1 – Диаграммы $\text{FeO--B}_2\text{O}_3$ (а) (Jakobsson et al., 2016) и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ (б) (Makram et al., 1972).

В настоящей работе оксидные системы описываются от двойных к тройным и от низко- до высокозарядных катионов, а кристаллизующихся в них двойные и тройные соединения – по мере увеличения содержания B_2O_3 .

Система $\text{FeO--B}_2\text{O}_3$. Как уже отмечалось выше, все бораты данной системы возможно получить только методом синтеза при высоких температурах и давлениях.

В $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($T_{\text{пл.}} = 950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$) (#420463-ICSD, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 3.238(2)$, $b = 6.167(3)$, $c = 9.385(6)$ Å, $\alpha = 104.86(5)$, $\beta = 90.86(7)$, $\gamma = 91.81(5)^\circ$, $V = 179.87$ Å³, $Z = 2$) содержатся связанные по вершинам треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$, атомы железа координированы шестью атомами кислорода (Рисунок 2).

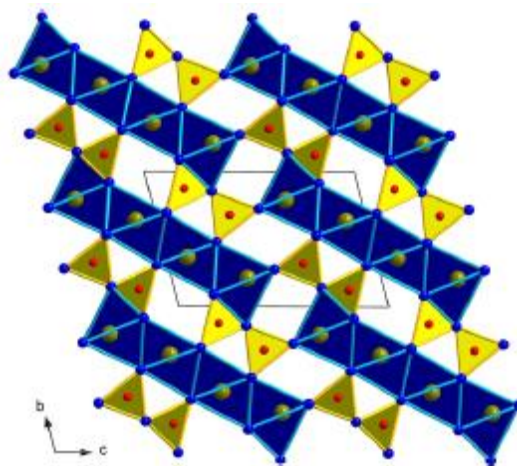


Рисунок 2 – Кристаллическая структура $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ в проекции на плоскость bc : желтым цветом выделены треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$, синим – октаэдры $[\text{FeO}_6]^{10-}$. Рисунок из (Neumair, Huppertz, 2009).

Структуры α - (#246060-ICSD, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.152(2)$, $b = 7.458(4)$, $c = 8.617(3)$ Å, $\beta = 94.71(3)^\circ$, $V = 457.6$ Å³, $Z = 8$) (Рисунок 3) и β - FeB_2O_4 (#420403-ICSD, моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$, $a = 9.505(3)$, $b = 5.628(2)$, $c = 4.442(2)$ Å, $\beta = 108.48(3)^\circ$, $V = 224.95(8)$ Å³, $Z = 4$) (Рисунок 4) состоят из тетраэдров $[\text{BO}_4]^{5-}$ и октаэдров $[\text{FeO}_6]^{10-}$.

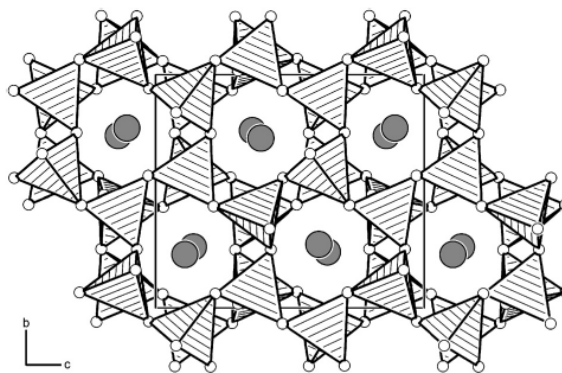


Рисунок 3 – Кристаллическая структура α - FeB_2O_4 в проекции на плоскость bc : слои, состоящие из шестичленных колец связанных по вершинам тетраэдров $[\text{BO}_4]^{5-}$ и атомов Fe^{2+} в пустотах. Рисунок из (Knyrim, Huppertz, 2008).

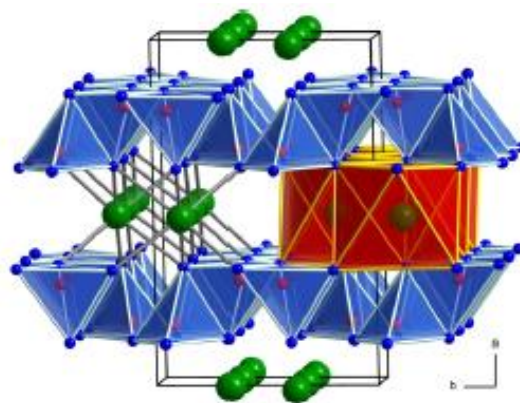


Рисунок 4 – Кристаллическая структура β - FeB_2O_4 в проекции на плоскость ab : голубым цветом выделены тетраэдры $[\text{BO}_4]^{5-}$, красным – октаэдров $[\text{FeO}_6]^{10-}$, зеленым – атомы Fe^{2+} .

Рисунок из (Neumair et al., 2009).

Кристаллическая структура FeB_4O_7 (#420401-ICSD, ромбическая сингония, пространственная группа (далее – пр. гр.) $Cmcm$, $a = 10.883(2)$, $b = 6.524(2)$, $c = 5.195(1)$ Å, $V = 368.8(2)$ Å³, $Z = 4$) ($T_{\text{пл.}} = 700$ °C) состоит из полиэдров $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$ и $[\text{FeO}_5]^{8-}$ (Рисунок 5).

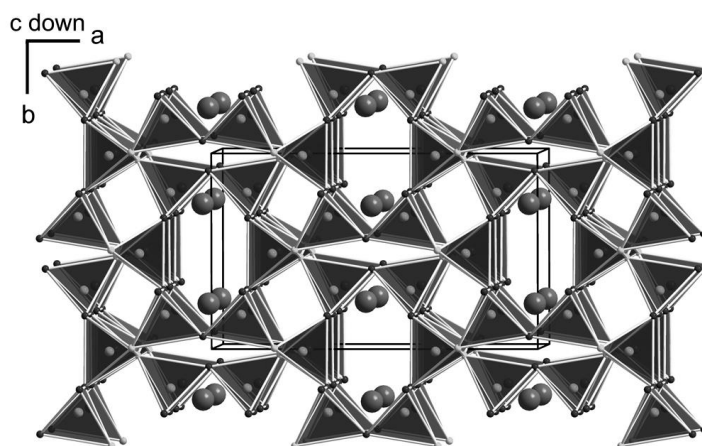


Рисунок 5 – Кристаллическая структура FeB_4O_7 в проекции на плоскость ac . Рисунок из (Neumair, Knyrim et al., 2009).

Система Fe_2O_3 – B_2O_3 . Кальцитоподобный FeBO_3 ($T_{\text{пл.}} = 800$ °C) (#34474-ICSD, тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = b = 4.626(1)$, $c = 14.493(6)$ Å, $V = 268.6$ Å³, $Z = 6$) содержит в своей структуре плоские треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ и октаэдры $[\text{FeO}_6]^{9-}$ (Рисунок 6). Исследованиям данного бората посвящено значительное количество публикаций, он занимает исключительное положение среди антиферромагнетиков, сочетая в себе большое количество свойств, например, таких как достаточно хорошая прозрачность для

мёссбауэровского излучения (14.4 кэВ), температура Нееля $T_N \approx 348 \text{ К}$ ($\approx 78 \text{ }^\circ\text{C}$) (Соколов, 2006), довольно узкая линия испускания в парамагнитном состоянии (Троян, Еремец и др., 2003; Potapkin, Chumakov et al., 2012), благодаря которым он, в частности, применяется как незаменимый материал в источниках синхротронного излучения в Европейском центре синхротронных исследований (European Synchrotron Radiation Facility). В работе (Кочарян, Авакян и др., 1994) были исследованы температурные зависимости ширины линии резонансного поглощения и аномальной дисперсии до $T = 240 \text{ К}$ ($-33 \text{ }^\circ\text{C}$). Позднее, в работах (Троян, Еремец и др., 2003; Глазков, Кичанов и др.; Gavriluk, Trojan et al., 2005) данный борат был исследован методом мёссбауэровской спектроскопии до температуры 600 К (327 °C) и при давлениях до 60 ГПа, исследованы оптические спектры поглощения, изменения магнитной структуры и электросопротивления при воздействии повышенных давлений до 140 ГПа, в результате данных исследований были обнаружены магнитный и электронный «диэлектрик-полупроводник» фазовые переходы. В работе (Саркисян, Троян и др., 2002) было показано, что в условиях высоких давлений около 46 ГПа происходит переход из антиферромагнитного в немагнитное состояние (магнитный коллапс), а также переход железа из высокоспинового в низкоспиновое состояние, сопровождающийся уменьшением объема элементарной ячейки примерно на 9 %.

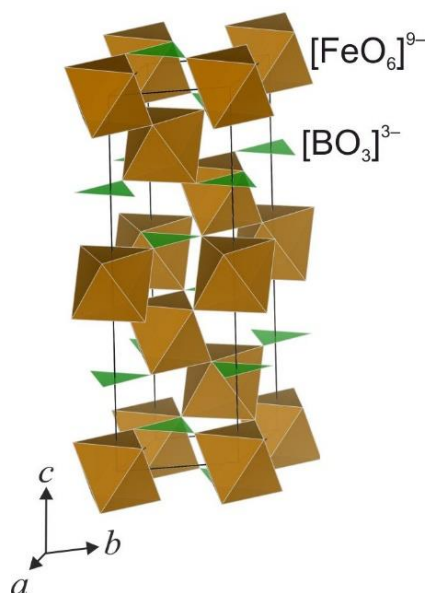


Рисунок 6 – Кристаллическая структура FeBO_3 в проекции на плоскость bc по данным (Diehl, 1975).

Борат **Fe₃BO₆** ($T_{\text{пл.}} = 920 \text{ }^\circ\text{C}$) (#1910-ICSD, ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$, $a = 10.05(1)$, $b = 8.55(1)$, $c = 4.47(1) \text{ \AA}$, $V = 384.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) содержит в своей структуре

изолированные тетраэдры $[\text{BO}_4]^{5-}$ и каркас, состоящий из искаженных октаэдров $[\text{FeO}_6]^{9-}$ (Рисунок 7), является антиферромагнетиком с высокой температурой Нееля $T_N \approx 508 \text{ K}$ ($\approx 235 \text{ }^\circ\text{C}$), может применяться в качестве анодного материала для литий- и натрий-ионных аккумуляторов (Li, Xu et al., 2014), электродов в газовых сенсорах (Ram et al., 2010). Материалы на основе Fe_3BO_6 также характеризуются такими свойствами, как незначительная токсичность, экологическая безопасность и низкая стоимость исходных реагентов (Li, Xu et al., 2014). В работе (Wolfe, Pierce et al., 1969) были исследованы мёссбауэровские спектры при некоторых температурах и установлено, что при повышении температуры происходит спин-переориентационный фазовый переход при $T = 415 \text{ K}$ ($142 \text{ }^\circ\text{C}$), а также переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние при $T = 508 \text{ K}$ ($235 \text{ }^\circ\text{C}$).

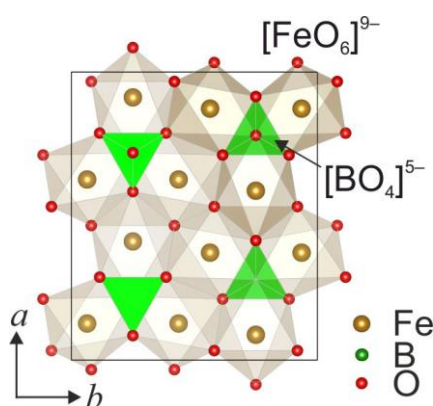


Рисунок 7 – Кристаллическая структура Fe_3BO_6 в проекции на плоскость ab по данным (White et al., 1965).

Тройные соединения $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Какая-либо информация по данной системе на настоящий момент отсутствует. Среди тройных соединений известно два бората железа смешанной степени окисления – $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (или – Fe_2BO_4) и $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ (или – Fe_3BO_5) ($T_{\text{пл.}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$).

$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ обладает двумя полиморфными модификациями: низкотемпературная со структурным типом «искаженного» варвикита (#88453-ICSD, моноклинная сингония, пр. гр. $P21/c$, $a = 3.1688(1)$, $b = 9.3835(3)$, $c = 9.2503(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.220(1)^\circ$, $V = 275.05 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) и высокотемпературная со структурным типом варвикита (#88454-ICSD, ромбическая сингония, пр. гр. $Pm\bar{c}n$, $a = 3.1779(1)$, $b = 9.3945(1)$, $c = 9.2495(1) \text{ \AA}$, $V = 276.14 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) (Attfield, Bell et al., 1999) (Рисунок 8). Кристаллические структуры сложены треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, атомы Fe^{2+} и Fe^{3+} координированы шестью атомами кислорода. Мёссбауэровские эксперименты Fe_2BO_4 были выполнены до температур 650 K

(377 °C). При температуре равной 155 К (–118 °C) происходит фазовый переход в антиферромагнитное состояние. В работе (Shimomura, Nakamura et al., 2007) методом терморентгенографии было обнаружено, что при $T \approx 330$ К (57 °C) борат испытывает структурный фазовый переход от моноклинной к ромбической модификации.

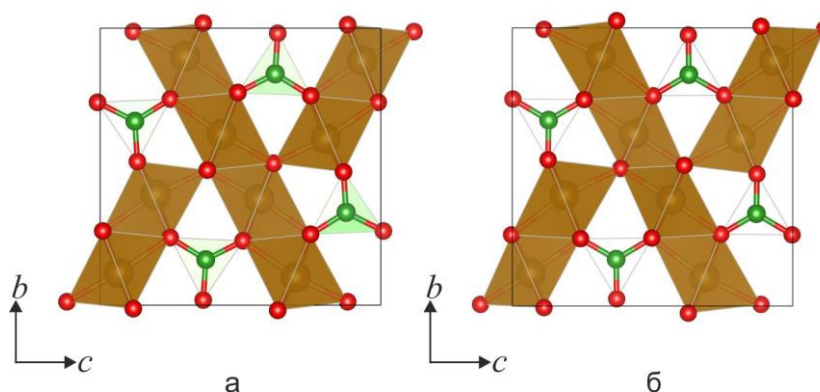


Рисунок 8 – Кристаллические структуры «искаженного» варвикита (а) и варвикита (б) в проекции на плоскость bc (по данным (Attfield, Bell et al., 1999)).

Вонсенит (#25794-ICSD, с. т. людвигита, ромбическая сингония, пр. гр. $Pbam$, $a = 9.37$, $b = 12.357$, $c = 3.055$ Å, $V = 353.72$ Å³, $Z = 4$) и **халсит** (#25101-ICSD, с. т. пинакиолита, моноклинная сингония, пр. гр. $P2/m$, $a = 10.681(5)$, $b = 3.094(2)$, $c = 5.433(3)$ Å, $\beta = 94.15(4)^\circ$, $V = 179.07$ Å³, $Z = 2$), природные оксобораты с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ (Knopf, Schaller, 1908; Eakle, 1920), часто образуются в контактово-метаморфических породах, например, скарнах. Среди оксоцентрированных полиэдров в их структуре выделены $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$ (Кривовичев и др., 1998). Известны и синтетические аналоги данных минералов (Jakobsson et al., 2016; Maignan, Lainé et al., 2017), являющиеся полупроводниками и мультиферроиками, одновременно обладающие электрическими и магнитными свойствами, которые могут быть использованы в устройствах преобразователей и памяти (Maignan, Lainé et al., 2017). В магнитной микроструктуре вонсенита атомы металлов образуют две подрешетки, обуславливающие резко анизотропную природу его магнитных свойств: одномерные (1D) триады $M4-M2-M4$, в которых с температурой происходит антиферромагнитное упорядочение, и $M3-M1-M3$ со слабым ферромагнетизмом (Whangbo, Koo et al., 2002; Vallejo, Avignon, 2007; Freitas et al., 2009). Недавно, в работе (Кныазев, Kazak et al., 2019) было показано, что соединения, кристаллизующиеся в с. т. людвигита, являются геометрически-фрустрированными антиферромагнетиками, одними из наиболее интенсивно исследуемых объектов в

настоящее время в области физики твердого тела (Greedan, 2001; 2010; Gomonay, Loktev, 2014; Bovo, Twengström et al., 2018).

Кристаллическая структура **вонсенита** состоит из октаэдров $[M1O_6]^{10-}$, $[M2O_6]^{9-}$, $[M3O_6]^{9-}$ и $[M4O_6]^{9-}$ ($M1, M3 = Mg, Fe^{2+}$; $M2, M4 = Fe^{3+}, Sn^{4+}$), которые, связываясь по вершинам и ребрам, образуют зигзагообразные цепочки. Атомы бора окружены тремя атомами кислорода, образуя изолированные треугольники $[BO_3]^{3-}$ (Takéuchi, 1956; Swinnea, Steinfink, 1983) (Рисунок 9а).

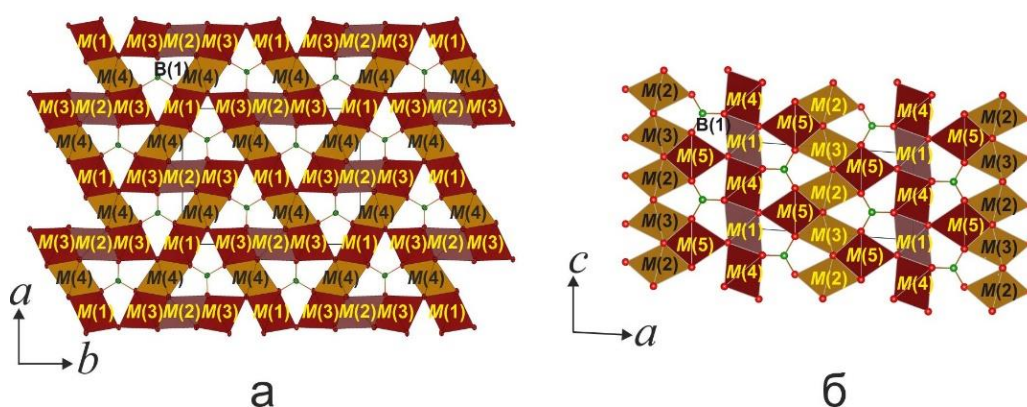


Рисунок 9 – Кристаллические структуры вонсенита (а) (по данным (Swinnea, Steinfink, 1983)) и халсита (б) (по данным (Ямнова и др., 1978)) в проекции на плоскости ab и ac , соответственно.

В работе (Swinnea, Steinfink, 1983) было показано, что мёссбауэровский спектр синтетического вонсенита на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре содержит парамагнитные компоненты (дублеты), отвечающие перечисленным выше кристаллографическим позициям атомов железа. С понижением температуры были обнаружены зарядовое упорядочение и каскад магнитных фазовых переходов, что приводит к усложнению спектров (Douvalis, Moukarika et al., 2002; Larrea, Sánchez et al., 2004). Известно несколько работ, посвященных мёссбауэровским исследованиям вонсенита при повышенных температурах (Li, Stevens et al., 1994; Douvalis, Moukarika et al., 2002; Larrea, Sánchez et al., 2004). Также следует отметить, что работ по исследованию вонсенита на ядрах ^{119}Sn до настоящего времени не проводилось.

Моноклинный халсит имеет в структуре пять октаэдрических позиций для катионов ($M1 = Sn^{4+}, Fe^{3+}$; $M2$ и $M3 = Fe^{2+}, Fe^{3+}$; $M4$ и $M5 = Fe^{2+}, Mg$), атомы бора находятся в треугольниках $[BO_3]^{3-}$ (Ямнова и др., 1978) (Рисунок 9б).

Для халсита известны работы, выполненные на ядрах ^{119}Sn (Smith, Zuckerman, 1967; Konnert et al., 1976), но неизвестно работ на ядрах ^{57}Fe . В мёссбауэровском спектре халсита

выделяется одна линия поглощения с величиной изомерного сдвига, характерной для степени окисления олова 4+. В магнитной микроструктуре же халсита выделяются два параллельных друг другу слоя, сложенных связанными по ребрам полиэдрами $[M1O_6]$ и $[M4O_6]$, $[M2O_6]$ и $[M3O_6]$, которые, таким образом, формируют двумерные (2D) магнитные подрешетки, определяющие двумерный характер магнитных свойств (Freitas, Guimarães et al., 2010; Medrano, Freitas et al., 2018).

1.4. Кристаллохимия боратов щелочноземельных и редкоземельных металлов системы $BaO-Lu_2O_3-B_2O_3$: фазовые отношения, кристаллические структуры, поведение при высоких температурах

В данной тройной оксидной системе известны такие двойные соединения системы $BaO-B_2O_3$, как $Ba_4B_2O_7$ (Hübner, Jahrb, 1969), $Ba_3B_2O_6$ (Федоров и др., 2002; Bekker, Raschenko et al., 2018), $Ba_5B_4O_{11}$ (Фурманова, Максимов и др., 2006), α - и β - BaB_2O_4 (Mighell et al., 1966; Ito et al., 1990), BaB_4O_7 (Stein, Liebertz et al., 2012) и полученный от высоких давлений полиморф β - BaB_4O_7 (Knyrim, Römer et al., 2009), BaB_6O_{11} (Liu, Yang et al., 2015), $Ba_2B_{10}O_{17}$ (Stone-Sundberg, Keszler et al., 2001), BaB_8O_{13} (Krogh-Moe, Ihara, 1969; Robbins, Levin, 1969). В системе $BaO-Lu_2O_3$ – сложный оксид $Lu_4Ba_3O_9$ (Krüger, Müller-Buschbaum, 1984). В системе $Lu_2O_3-B_2O_3$: полиморфы семейства $REEBO_3$ π -, β - и $BT-LuBO_3$ (Abrahams et al., 1971; Wu, Ding et al., 2011; Zhang, Jin et al., 2015), полученные методом синтеза при высоких температурах и давлениях $Lu_3B_5O_{12}$ (Emme, Valldor et al., 2005) и LuB_3O_6 (Emme, Nikelski et al., 2004). В тройной системе $BaO-Lu_2O_3-B_2O_3$: $LuBa_3B_3O_9$ (Ilyukhin, Dzhurinskii, 1993; Хамаганова, 2017), $LuBa_3B_9O_{18}$ (Duan, Li et al., 2008), $Lu_5Ba_2B_5O_{17}$ (Hermus, Phan et al., 2017).

Интерес к соединениям данной системы обусловлен проявлением ими хороших, иногда – выдающихся – оптических свойств, в частности, своими нелинейно-оптическими свойствами известен борат β - BaB_2O_4 (Федоров и др., 2002), а последние работы, посвященные твердым растворам на основе $Lu_5Ba_2B_5O_{17}$, также говорят об их перспективности как матриц для красных, зеленых и синих (RGB) люминофоров для белых светодиодов (wLED) ближнего УФ-диапазона, в частности, некоторые из которых уже нашли своё практическое применение (Li, Annadurai et al., 2018; Sun, Zhu et al., 2019; Huang, Guo et al., 2019). В основном, бораты данной системы обладают люминесцентными, сцинтилляционными свойствами.

Система BaO–B₂O₃. Описана в деталях в работах (Levin, McMurgie, 1949; Bekker, Raschenko et al., 2018).

Для бората **Ba₄B₂O₇** отсутствуют структурные данные, но имеются порошковые, приведенные в работе (Hübner, Jahrb, 1969), соединение разлагается при 1190 °C.

Длительное время структура **Ba₃B₂O₆** (ромбическая сингония, пр. гр. *Pbam*, $a = 13.5923(4)$, $b = 13.6702(4)$, $c = 14.8894(3)$ Å, $V = 2766.58(13)$ Å³, $Z = 16$) оставалась под вопросом, была решена в работе (Bekker, Raschenko et al., 2018) – структура относится к так называемому «анти-цеолитному» семейству боратов, сложена треугольниками [BO₃]³⁻.

В структуре **Ba₅B₄O₁₁** (#250321-ICSD, ромбическая сингония, пр. гр. *P2₁2₁2₁*, $a = 9.590(2)$, $b = 16.659(3)$, $c = 22.919(6)$ Å, $V = 3824.23$ Å³, $Z = 12$) атомы бора находятся в треугольной координации атомов кислорода, а атомы бария – в искаженных барий-кислородных полиэдрах.

Борат **BaB₂O₄** обладает двумя полиморфными модификациями: высокотемпературная (α) и низкотемпературная (β), температура плавления соединения составляет примерно 1100 °C.

α -BaB₂O₄ (#14376-ICSD, тригональная сингония, пр. гр. *R $\bar{3}c$* , $a = b = 7.235$, $c = 39.192$ Å, $V = 1776.66$ Å³, $Z = 18$) содержит в своей структуре жесткие группы [B₃O₆]³⁻, октаэдры [BaO₆]¹⁰⁻ и полиэдры [BaO₉]¹⁶⁻.

β -BaB₂O₄ (#280509-ICSD, тригональная сингония, пр. гр. *R3c*, $a = b = 12.517(3)$, $c = 12.708(3)$ Å, $V = 1731.1$ Å³, $Z = 18$) – полиэдры [B₃O₆]³⁻ и [BaO₈]¹⁴⁻.

BaB₄O₇ (#23810-ICSD, моноклинная сингония, пр. гр. *P1₂/c*, $a = 10.56$, $b = 8.20$, $c = 13.01$ Å, $\beta = 104.95^\circ$, $V = 1093.01$ Å³, $Z = 8$) плавится конгруэнтно при 910 °C, триборатные и пентаборатные группы составляют каркас структуры, в пустотах которого располагаются атомы бария, координированные семью атомами кислорода.

β -BaB₄O₇ (#419469-ICSD, ромбическая сингония, пр. гр. *Pmnb*, $a = 10.994(2)$, $b = 9.0170(18)$, $c = 4.3073(9)$ Å, $V = 426.99$ Å³, $Z = 4$) – метастабильная модификация, полученная методом синтеза в условиях высоких давлений.

Ba₂B₁₀O₁₇ плавится конгруэнтно при 910 °C, соединение кристаллизуется в триклинной синг., пр. гр. *P1* ($a = 6.7128(3)$, $b = 9.8698(4)$, $c = 9.9998(4)$ Å, $\alpha = 76.860(3)$, $\beta = 83.200(3)$, $\gamma = 73.332(3)^\circ$, $V = 617.07(4)$ Å³) каркас структуры сложен кольцами [B₃O₈]⁷⁻ и изолированными треугольниками [BO₃]³⁻.

BaB₈O₁₃ обладает низкотемпературной ромбической ($a = 8.550$, $b = 17.352$, $c = 13.211$ Å, $V = 1963.5$ Å³, $Z = 8$) и высокотемпературной тетрагональной ($a = b = 8.629$, $c = 13.252$ Å, $V = 988.2$ Å³, $Z = 4$) модификациями, плавится конгруэнтно при 889 °C.

Система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$. Фазовая диаграмма данной системы не уточнялась со времени работ (Levin et al., 1961), в которых приводятся доступные на тот момент данные только по полиморфным модификациям LuBO_3 (Рисунок 10).

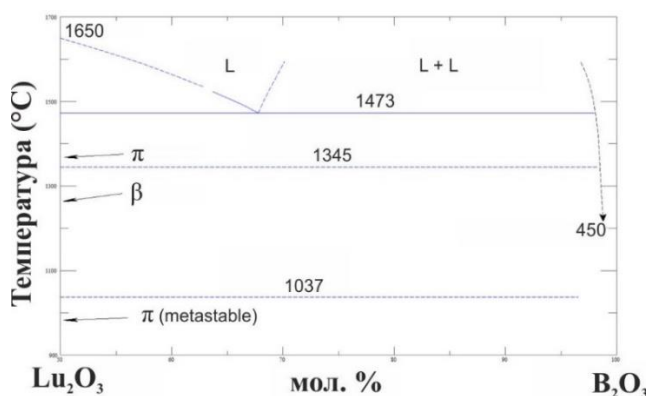


Рисунок 10 – Диаграмма $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, перерисованная с оригинала работы (Levin et al., 1961).

Длительное время считалось, что LuBO_3 может кристаллизоваться в двух структурных типах природного карбоната кальция CaCO_3 – кальцита (β) и псевдофатерита ($\pi(\mu)$) (Levin et al., 1961; Bartram, Felten, 1961), может быть получен при температурах ниже 1000 °C (π -метастабильная), ниже и выше 1345 °C (β и π , соответственно), а температура плавления соединения составляет приблизительно 1500 °C (Рисунок 10). Однако, в работе (Morgan et al., 1977) было предложено описание изоструктурного $\pi(\mu)\text{-YBO}_3$ в с. т. псевдоволластонита. Много позднее, в (Zhang, Jin et al., 2015) было показано, что $\pi\text{-LuBO}_3$, на самом деле, кристаллизуется в с. т. псевдоволластонита, а не псевдофатерита, структура была уточнена по данным нейтроновской дифракции на основе модели $\pi\text{-ErBO}_3$ (Pitscheider, Kaindl et al., 2011). Полиморфы LuBO_3 , допированные ионами Ce, Tb и Eu, проявляют хорошие люминесцентные свойства, являются люминофорами для светодиодов (LED) и сцинтилляторами (Guebous, Krachni, 2006; Yang, Zhang et al., 2008; Wu, Ding et al., 2011; Wu, Ren et al., 2012; Zhang, Jin et al., 2015; Leng, Xiong et al., 2015; Zhang, Fu et al., 2016; Gao, Xu et al., 2018).

Полиморфизм LuBO_3 до сих пор остается не до конца изученным. В работе (Levin et al., 1961) было показано, что сначала кристаллизуется метастабильная π -фаза при 800 °C, и при температуре выше 1345 °C – стабильная π -фаза. Длительная термообработка при температуре около 1345 °C метастабильного $\pi\text{-LuBO}_3$ приводит к замедленному необратимому полиморфному переходу в $\beta\text{-LuBO}_3$. В свою очередь, длительная термообработка образцов β - и $\pi\text{-LuBO}_3$ (стабильная) при температуре около 1345 °C приводит к замедленному обратимому полиморфному переходу в $\pi\text{-} \leftrightarrow \beta\text{-LuBO}_3$. В 2011

году был обнаружен быстрый обратимый фазовый переход в результате терморентгенографического эксперимента при температуре около 1200 °C π - $\leftrightarrow$ ВТ-LuBO₃, при этом фаза ВТ-LuBO₃ является незакаливаемой, её пики исчезают после охлаждения примерно при 500 °C, структура данного полиморфа неизвестна (Wu, Ding et al., 2011).

Кальцитоподобная структура β -LuBO₃ (#16525-ICSD, тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = b = 4.915$, $c = 16.212$ Å, $V = 339.21$ Å³, $Z = 6$) (Abrahams, Bell et al., 1971) сложена плоскими треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$ и октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$ (Рисунок 11а).

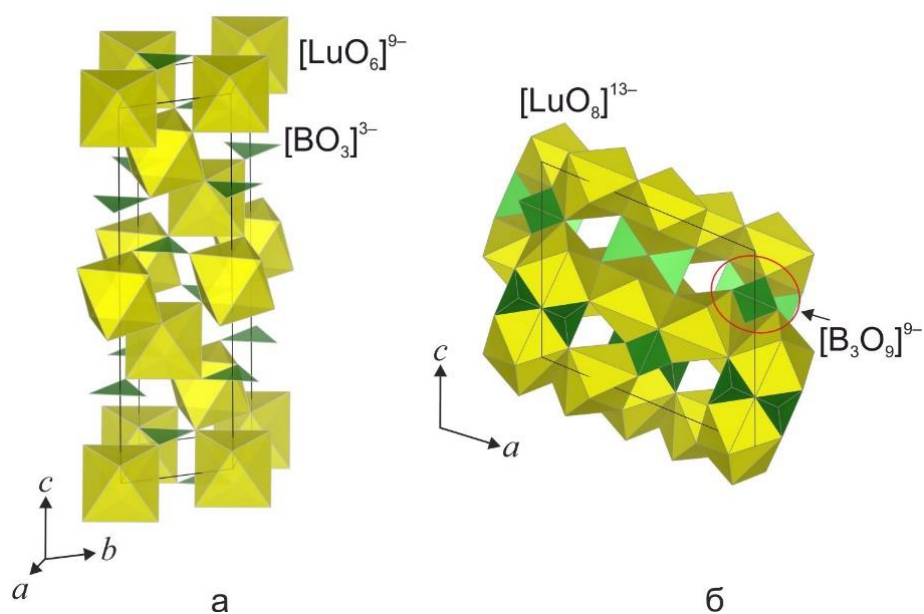


Рисунок 11 – Кристаллические структуры β - (по данным (Abrahams, Bell et al., 1971)) (а) и π -LuBO₃ (по данным (Zhang, Jin et al., 2015)) (б) в проекции на плоскости bc и ac , соответственно.

Как было сказано выше, длительное время считалось, что π -LuBO₃, по аналогии с модификациями природного карбоната кальция, кристаллизуется в с. т. псевдофатерита (#16525-ICSD, гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = b = 3.727$, $c = 8.722$ Å, $V = 104.92$ Å³, $Z = 2$) (Bartram, Felten, 1961), что, однако, с развитием и привлечением дополнительных методов, таких как инфракрасная и рамановская спектроскопия (Weir, Schroeder, 1964; Laperches, Tarte, 1966; Denning, Boss, 1972), ядерно-магнитный резонанс (Kriz, Bray, 1969) оказалось недостоверным, поскольку в структуре не были обнаружены группировки $[\text{BO}_3]^{3-}$, характерные для псевдофатерита, но были обнаружены тетраэдры $[\text{BO}_4]^{5-}$. Впервые в 1977 году было предположено, что π -LuBO₃ кристаллизуется в с. т. псевдоволластонита (Morgan et al., 1977), а в 2015 году структура π -LuBO₃ была уточнена в данном структурном типе по данным нейтронской дифракции (#194863-ICSD,

моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$, $a = 11.173(4)$, $b = 6.461(2)$, $c = 9.462(3)$ Å, $\beta = 112.763(1)^\circ$, $V = 629.93(5)$ Å³, $Z = 12$) (Zhang, Jin et al., 2015) – она состоит из колец $[B_3O_9]^{9-}$, сложенных из соединенных через общие вершины трех тетраэдров $[BO_4]^{5-}$, лютеций координирован восемью атомами кислорода (Рисунок 11б).

Структура незакаливаемого полиморфа **BT-LuBO₃** оставалась неизвестной.

Термическое расширение β - и π -LuBO₃ было исследовано методом терморентгенографии в диапазоне 25–1450 °C в работе (Wu, Ding et al., 2011), однако только усредненный линейный коэффициент термического расширения был рассчитан для β -фазы (2.17 при 25 °C, 12.7×10^6 K⁻¹ при 1450 °C), а также был обнаружен описанный выше фазовый переход $\pi \leftrightarrow$ BT-LuBO₃.

Lu₃B₅O₁₂ (#171210-ICSD): ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$, $a = 12.7651(4)$, $b = 4.5750(2)$, $c = 12.4418(4)$ Å, $V = 726.6$ Å³, $Z = 4$; может быть получен методом синтеза при высоких давлениях и температурах, его структура состоит из тетраэдров $[BO_4]^{5-}$, соединенных между собой по вершинам в каркас, атомы лютеция образуют с кислородом восьмивершинники (Emme, Valldor et al., 2005) (Рисунок 12).

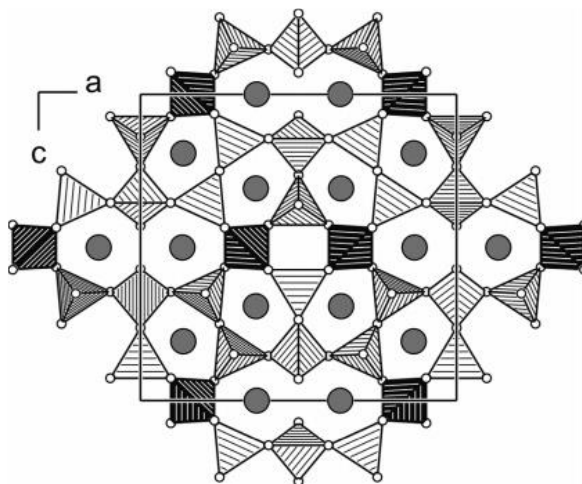


Рисунок 12 – Кристаллическая структура **Lu₃B₅O₁₂** в проекции на плоскость ac : заштрихованы тетраэдры $[BO_4]^{5-}$. Рисунок из (Emme, Valldor et al., 2005).

LuB₃O₆ (#413585-ICSD): ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$, $a = 15.7674(1)$, $b = 7.3467(1)$, $c = 7.3467(1)$ Å, $V = 1403.42$ Å³, $Z = 16$; так же может быть получен методом синтеза при высоких температурах и давлениях. Структура состоит из тетраэдров $[BO_4]^{5-}$, соединенных между собой по вершинам в слой, атомы лютеция координированы восемью атомами кислорода (Emme, Nikelski et al., 2004) (Рисунок 13).

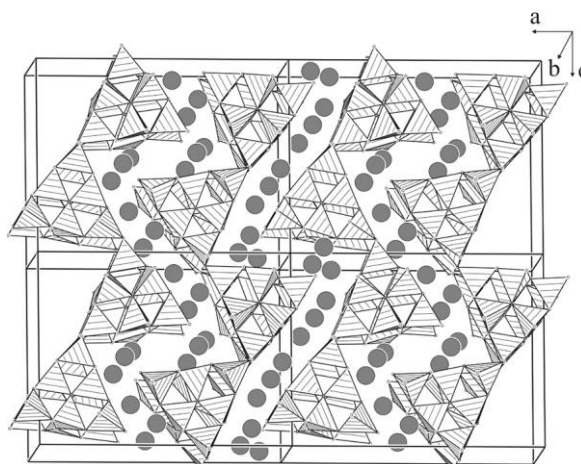


Рисунок 13 – Кристаллическая структура **LuB₃O₆** в проекции на плоскость *ac*: заштрихованы тетраэдры [BO₄]⁵⁻. Рисунок из (Emme, Nikelski et al., 2004).

Система BaO–Lu₂O₃–B₂O₃. Фазовой диаграммы данной системы на настоящий момент не имеется. В ней известны следующие бораты.

LuBa₃B₃O₉ (#39744-ICSD): гексагональная сингония, пр. гр. *P6₃cm*, $a = b = 9.382(1)$, $c = 17.421(2)$ Å, $V = 1327.99$ Å³, $Z = 6$; был впервые описан в работе (Илюхин, Джурицкий, 1993), структура была уточнена по монокристалльным данным – атомы бария и кислорода образуют плотнейшую упаковку из полиэдров [BaO₉]¹⁶⁻, в пустотах которой располагаются атомы лутеция, находящиеся в октаэдрическом окружении атомов кислорода (Рисунок 14).

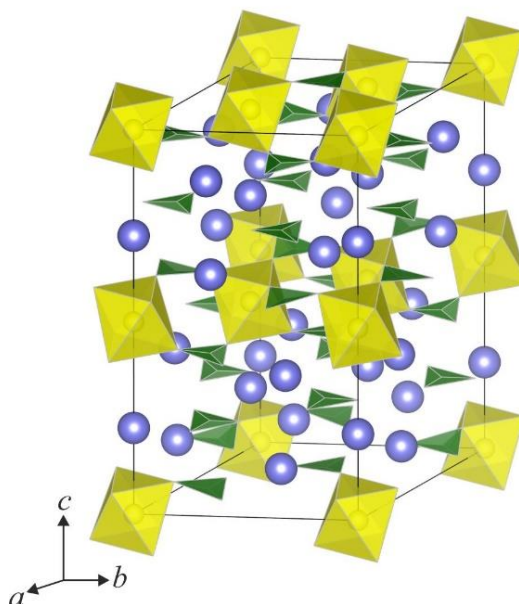


Рисунок 14 – Кристаллическая структура LuBa₃B₃O₉ по данным (Илюхин, Джурицкий, 1993) в проекции на плоскость *bc*.

Структура **LuBa₃B₉O₁₈** (#160527-ICSD, гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/m$, $a = b = 7.1716(5)$, $c = 16.8815(2)$ Å, $V = 751.92$ Å³, $Z = 2$) состоит из жестких групп $[B_3O_6]^{3-}$, октаэдров $[LuO_6]^{9-}$, полиэдров $[BaO_9]^{16-}$ и $[BaO_{12}]^{22-}$ (Duan, Li et al., 2008) (Рисунок 15). Оба перечисленных бората проявляют люминесценцию и сцинтилляцию (Duan et al., 2005; Duan, Yuan et al., 2005; Duan et al., 2007; Duan, Li et al., 2008).

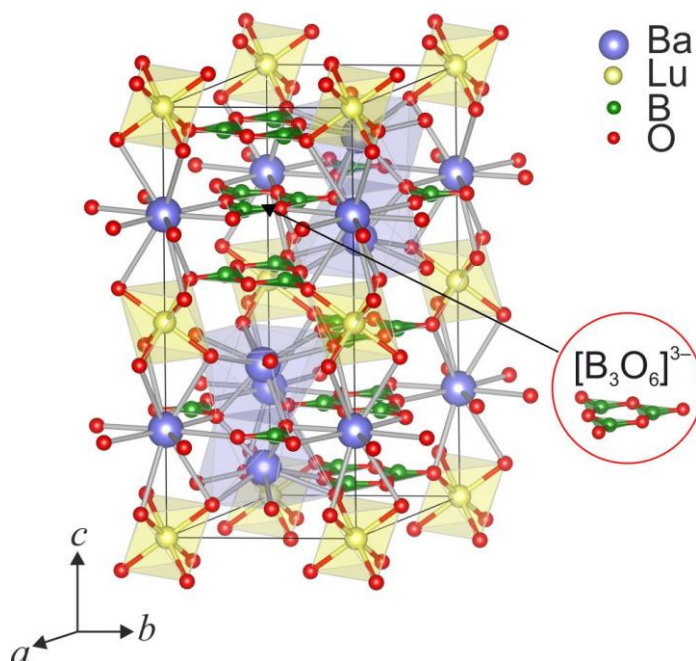


Рисунок 15 – Кристаллическая структура **LuBa₃B₉O₁₈** по данным (Duan, Li et al., 2008) в проекции на плоскость bc .

Структура бората **Lu₅Ba₂B₅O₁₇** уточнена на порошках по данным, собранным с помощью синхротронного излучения: ромбическая сингония, пр. гр. $Pbcn$, $a = 17.2523(5)$, $b = 6.5696(2)$, $c = 12.8909(5)$ Å, $V = 1461.07(1)$ Å³, $Z = 4$ (Hermus, Phan et al., 2017). Она состоит из треугольников $[BO_3]^{3-}$, октаэдров $[LuO_6]^{9-}$ и искаженных полиэдров бария с кислородом (Рисунок 16). Твердые растворы $(Lu_{5-x}REE_x)Ba_2B_5O_{17}$ (где $REE = Ce, Ce/Tb, Eu$) (Hermus et al., 2017; Xiao, Hao et al., 2017, 2018, 2018) излучают так называемую «настраиваемую» (tunable) люминесценцию в синей, зеленой и красных областях, что позволяет им быть использованными в приложениях, опирающихся на технологии LED.

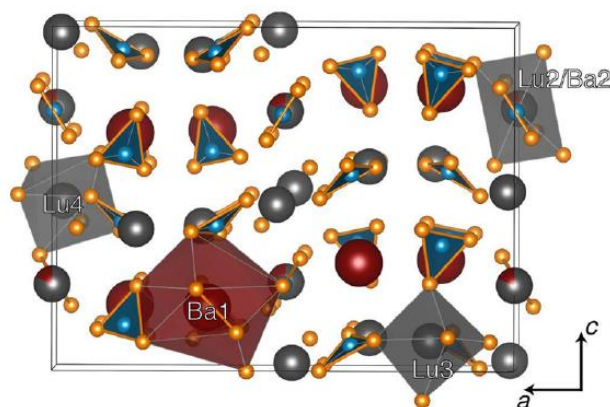


Рисунок 16 – Кристаллическая структура $\text{Lu}_5\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_{17}$ в проекции на плоскость ac : атомы бора выделены голубым цветом, кислорода – оранжевым, Lu – серым, Ba – красным.

Рисунок из (Hermus, Phan et al., 2017).

Система BaO–Lu₂O₃. Структура оксида **Lu₄Ba₃O₉** (#38383-ICSD, тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = b = 6.03$, $c = 24.75$ Å, $V = 779.46$ Å³, $Z = 3$) состоит из искаженных октаэдров $[\text{LuO}_6]^{9-}$, полиэдров $[\text{BaO}_6]^{10-}$ и $[\text{BaO}_9]^{16-}$.

1.5. Заключение

Таким образом, можно заключить, что бораты перечисленных систем являются объектами многочисленных исследований, поскольку обладают большим набором полезных свойств и находят своё применение в различных приложениях, в частности, применяются и в условиях переменных и повышенных температур.

Говоря о боратах системы FeO–Fe₂O₃–B₂O₃, следует отметить недостаточную изученность в области их термоструктурной химии, в частности, по одному только борату FeBO₃ с 1969 года опубликовано достаточно большое число работ, при этом до настоящей работы не было ни одной, посвященной термическому расширению данного бората, так же, как и всех остальных исследуемых в настоящей работе Fe-содержащих боратов. Являясь, преимущественно, антиферромагнетиками, особый интерес представляет и исследование проявления магнитных фазовых переходов, а также в случае боратов железа смешанной степени окисления, – собственно окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, – на термическое поведение данных соединений.

В настоящее время активно развивается и поиск новых оптических материалов, матриц для люминофоров, люминофоров для светодиодов белого свечения (wLED), разработка которых представляет значительный интерес в связи с тем, что светодиоды

имеют ряд преобладающих над лампами накаливания и флуоресцентными источниками света характеристик, таких как более высокая эффективность, длительное время эксплуатации и другие. Как видно из анализа литературных данных, система $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ является весьма перспективной для поиска новых тройных соединений – потенциальных люминофоров, на это и направлена данная работа – на синтез новых боратов, исследование их структур, термических и люминесцентных свойств. Говоря о LuBO_3 , можно отметить продолжающуюся несогласованность в интерпретации структур полиморфов LuBO_3 , поскольку до сих пор появляются работы с описанием полезных свойств на основе ошибочной псевдофатеритовой модели. До настоящей работы не была известна и структура незакаливаемого высокотемпературного полиморфа BT-LuBO_3 . Термические свойства, структурная интерпретация расширения полиморфов LuBO_3 также не приводились ни в одной работе.

Подытоживая вышеизложенное, основными задачами настоящей работы являются: поиск и синтез боратов в системах $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$; определение кристаллических структур новых синтетических боратов системы $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$, $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$), полиморфа BT-LuBO_3 , вонсенита и халсита по монокристалльным и порошковым рентгенодифракционным, спектроскопическим данным; исследование их термических, магнитных и люминесцентных свойств, а также выявление обусловленности термического расширения особенностями кристаллической структуры всех исследуемых в рамках работы соединений.

Глава 2. Методы синтеза и исследования

В настоящей главе описываются используемые в работе методы получения свыше 200 образцов поли- и монокристаллов (многоступенчатый твердофазный синтез, кристаллизация из расплава), а также методы исследования, привлеченные для выполнения поставленных в работе задач и целей, главным образом, рентгенофазовый анализ с последующей диагностикой фазового состава проб, уточнение структур по порошковым данным методом Ритвельда при различных температурах, исследование термического поведения и свойств методами терморентгенографии и термического анализа (ТГ и ДСК). Более кратко описываются методы, в интерпретации результатов которых автор только принимал участие, такие, как уточнение кристаллических структур по монокристалльным данным, низко- и высокотемпературная мёссбауэровская спектроскопия, рамановская спектроскопия (в т. ч. при высоких температурах), измерение люминесцентных свойств, а также определение и последующий расчет химического состава по данным метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Автором работы получены поликристаллические образцы FeVO_3 , Fe_3VO_6 , полиморфов LuVO_3 , $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$, нового кубического бората $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ и нового моноклинного бората $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$, а также монокристаллы последнего. Получение серии твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$) проводилось совместно с м.н.с. О.Ю. Шорец (ИХС РАН). Все работы по синтезу выполнялись в лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Природные оксобораты железа, вонсенит и халсит, были предоставлены чл.-корр. РАН, д.г.-м.н., проф. И.В. Пековым (геологический факультет, кафедра минералогии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова). Рентгенографические эксперименты, такие, как порошковая рентгенография и терморентгенография, выполнялись в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) «Рентгенодифракционные методы исследования» (РЦ СПбГУ «РДМИ») самостоятельно и к.г.-м.н., доц. М.Г. Кржижановской, соответственно. Монокристалльная дифрактометрия, как и термический анализ образцов, выполнялись в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН к.г.-м.н., с.н.с. А.П. Шаблинским и к.т.н., с.н.с. В.Л. Угольниковым, соответственно. Мёссбауэровская спектроскопия осуществлялась к.ф.-м.н., доц. Ф.Г. Вагизовым и м.н.с. А.Л. Зиннатуллиным в Институте физики Казанского (Приволжского) федерального университета (К(П)ФУ). Рамановские спектры, спектры поглощения и люминесценции были получены д.ф.-м.н., доц. А.В. Поволоцким и к.ф.-м.н. И.Е. Колесниковым с использованием оборудования

ресурсного центра СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ»). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия проводилась к.х.н. В.В. Шиловских в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Геомодель» (РЦ СПбГУ «Геомодель»).

2.1. Методы синтеза

В настоящей работе получено свыше 200 образцов FeVO_3 , Fe_3VO_6 , полиморфов LuVO_3 , $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, а также серии твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$). Все навески брались на высокоточных лабораторных аналитических весах KERN серии ABJ 120-4M (точность взвешивания до 0.1 мг). Прессование таблеток проводилось с использованием лабораторного гидравлического пресса ППР-10 и пресс-форм круглого сечения фирмы LabTools, выполненных из высококачественной инструментальной стали, диаметрами 6 и 10 мм. Для термообработки использовалась высокотемпературная печь Nabertherm серии НТС и муфельные печи LOIP LF 7/13-G1. Смеси исходных реактивов для каждого соединения тщательно перетиралась с помощью агатовых пестика и ступки в течение 1 часа, из полученных порошков под давлением 80–100 бар прессовали таблетки, которые, помещаясь в тигли (корундовые и / или платиновые), подвергались последующей термообработке.

Природные оксобораты, вонсенит и халсит, были отобраны чл.-корр. РАН, д.г.-м.н., проф. И.В. Пековым на Титовском месторождении (хребет Тас-Хаяхта, Якутия, Россия), являющимся магнезиально-скарновым месторождением боратных руд.

2.1.1. Многоступенчатый твердофазный синтез поликристаллов

Бораты FeVO_3 и Fe_3VO_6 . Образцы FeVO_3 и Fe_3VO_6 были получены из реактивов Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich, чистота 99.99%) и H_3BO_3 (Невареактив, чистота 99.90%), рассчитанных в соответствующих стехиометрических соотношениях на 10 г. Реактив Fe_2O_3 предварительно прокаливался в течение 3 часов при температуре 300 °С в муфельной печи LOIP LF 7/13-G1. Запрессованные таблетки помещались в корундовые тигли. В случае с FeVO_3 они медленно нагревались в муфельной печи от 25 до 670 °С (суммарное время выдержки при 670 °С составило 100 часов), после каждых 30 часов выдержки проводился рентгенофазовый контроль, перетирание и прессование таблеток. Таблетки с Fe_3VO_6

медленно нагревались от 25 до 900 °С (суммарное время выдержки при 900 °С составило 20 часов), так же проводились промежуточные рентгенофазовый контроль, перетирание и прессование таблеток.

Полиморфы LuVO_3 . Для синтеза LuVO_3 использовались реактивы Lu_2O_3 (Киргизский ГМК, чистота 99.93%) и H_3BO_3 (Невареактив, чистота 99.90%), рассчитанных в соответствующих стехиометрических соотношениях на 5 г. Реактив Lu_2O_3 предварительно прокаливался в течение 1 часа при температуре 900 °С в муфельной печи LOIP LF 7/13-G1. Запрессованные таблетки помещались в платиновые тигли и подвергались термообработке в печи Nabertherm серии НТС с суммарным временем выдержки 30 часов при 800 ($\pi\text{-LuVO}_3$), 1300 ($\beta\text{-LuVO}_3$) и 1450 °С ($\pi\text{-LuVO}_3$).

Бораты $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, твердые растворы $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$) и $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$. Синтез данных тройных соединений осуществлялся из реактивов Lu_2O_3 (Киргизский ГМК, чистота 99.93%), BaCO_3 (Реахим, чистота 99.99%) и H_3BO_3 (Невареактив, чистота 99.90%), рассчитанных в соответствующих стехиометрических соотношениях на 5 г. Для допирования использовался реактив Eu_2O_3 (Киргизский ГМК, чистота 99.95%). Изначально Lu_2O_3 , Eu_2O_3 и BaCO_3 прокаливались в течение 1 и 3 часов при температурах 900 и 600 °С, соответственно, в печи LOIP LF 7/13-G1. Смесь компонентов помещалась в платиновые тигли и подвергалась предварительной термообработке в печи Nabertherm серии НТС при 500–600 °С в течение 25 часов с целью декарбонизации, после чего осуществлялись перетирание порошков и прессование таблеток. Для синтеза $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ требовалась их выдержка при 900 °С в течение 30 часов. Синтез $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ и твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$) осуществлялся в несколько этапов: сначала таблетки выдерживались при 880 °С в течение 25 часов, после чего происходило перетирание, прессование и выдержка при 900 °С в течение 25 часов, затем таблетки снова были размолоты, перетерты и запрессованы заново, последняя температура и время термообработки составили 910 °С и 25 часов, соответственно. Для получения $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ таблетки выдерживались при температуре 910 °С в течение 30 часов, после чего происходило перетирание, прессование и выдержка при 1000 °С в течение 60 часов. В ходе синтеза перечисленных соединений так же проводился промежуточный рентгенофазовый контроль.

2.1.2. Получение монокристаллов из охлажденного расплава

Монокристаллы состава $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ были получены из тех же реактивов, указанных в п. 2.1.1. После декарбонизации смесь компонентов была перетерта, порошок был расположен на платиновой крышке, которая помещалась в печь Nabertherm серии НТС на 1 час при температуре 1250 °С с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры в течение 10 часов. Впоследствии из агрегатов мелких сросшихся кристаллов с использованием оптического микроскопа «ЛОМО» были отобраны монокристаллы для дальнейших монокристалльных исследований.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Рентгендифракционные методы

В данном разделе будет рассмотрено следующее: выполнение рентгендифракционных экспериментов и первичная обработка данных, расшифровка и уточнение структур по порошковым данным методом Ритвельда и по монокристалльным данным методом рентгеноструктурного анализа (все – при низких и высоких температурах), метод терморентгенографии. Конкретные условия проведения экспериментов будут приведены в главах, посвященных исследованию определённых соединений (см. Главы 3 и 4).

2.2.1.1. Рентгенофазовый анализ, уточнение кристаллической структуры по данным порошковой рентгенографии (метод Ритвельда)

Фазовый состав исследуемых в настоящей работе соединений определялся с привлечением метода рентгенофазового анализа. Порошковые дифракционные данные получали с использованием дифрактометров Rigaku MiniFlex II (геометрия «на отражение») с излучениями $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) и $\text{Co } K\alpha$ ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) (в случае исследования железосодержащих соединений) со следующими параметрами: диапазон углов 2θ варьировался от 5 до 80°, шаг был равен 0.02°. Пробы для эксперимента готовились с использованием гексановой суспензии. Фазовый состав определялся в интегрированном программном комплексе PDXL, использующем международную базу порошковых

рентгендифракционных данных ICDD (PDF-2 2016) (Sasaki, Himeda et al., 2010). Поиск соответствующих фаз происходит посредством сопоставления положений рефлексов (2θ) и их интенсивностей (I) между экспериментальной и стандартной (PDF-2 2016) дифрактограммами.

Для вычисления параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллических структур по порошковым данным применялся метод Ритвельда, являющийся особенно актуальным в случае невозможности получения монокристаллов некоторых соединений. Порошковые дифракционные данные для уточнения структур методом Ритвельда получали с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (геометрия «на отражение») с излучением Cu $K\alpha$ со следующими параметрами: диапазон углов 2θ варьировался от 5 до 125° , шаг был равен 0.02° , время счета составляло 5 сек. Уточнение структурных параметров методом Ритвельда, в том числе при низких и высоких температурах, проводилось в программных комплексах RietToTensor (Бубнова, Фирсова и др., 2018) и Topas 5 (Bruker AXS 2014) с использованием в качестве исходной модели структурных файлов расширения «cif» (crystallographic information file) изоструктурных соединений, полученных из международной базы монокристаллических данных ICSD-2016 (Inorganic Crystal Structure Database). Фон аппроксимировался полиномами Чебышева различной степени, профили пиков описывались функциями Pseudo-Voigt или Pearson VII.

2.2.1.2. Монокристаллическая дифрактометрия, рентгеноструктурный анализ

Расшифровка и уточнение кристаллических структур по монокристаллическим данным проводились для образцов $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и вонсенита (при 25 и 125°C). Монокристаллы приклеивали эпоксидным клеем на стеклянную иглу и закрепляли на гониометрической головке (держателе образца). После этого выполнялась центрировка кристаллов. Эксперименты проводились с использованием дифрактометра Bruker SMART APEX II (излучение Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$), оснащенного детектором типа CCD и термоприставкой Oxford Cobra Cryosystem. Шаг съемки при повороте кристаллов составлял 1° , а экспозиция варьировалась от 30 до 40 секунд на 1 фрейм. Массивы интенсивностей интегрировались в программе Apex II, после чего вводились поправки на поляризацию, фактор Лоренца и фоновое излучение с использованием программ Bruker APEX и XPREP, а поправка на поглощение вводилась в программе SADABS (Krause, Herbst-Irmer et al., 2015). Расшифровка и уточнение кристаллических структур выполнялись методом изменения знака заряда («charge flipping») в программе Jana 2006 (Petříček et al., 2014). Положение

атомов в структуре определялось по наличию максимумов на разностной Фурье-карте электронной плотности. Процесс уточнения структуры выполнялся методом наименьших квадратов.

Визуализация кристаллических структур выполнялась в программе Vesta (Momma, Izumi, 2011).

2.2.1.3. Терморентгенография

Метод терморентгенографии используется для определения фазового состава исследуемых образцов и регистрации в них фазовых превращений непосредственно (*in situ*) при изменении температуры, а также для определения термического расширения кристаллических фаз.

Терморентгенографические эксперименты выполнялись на дифрактометре Rigaku Ultima IV с термоприставкой (геометрия «на отражение») с излучениями Cu K α или Co K α со следующими параметрами: диапазоны температур исследований варьировались от –180 до 1200 °C, шаг по температуре – от 2 до 20 °C, углов 2θ – от 5 до 120°, низкотемпературные эксперименты проводились в атмосфере низкого вакуума и охлаждения азотом, высокотемпературные – на воздухе. Для измерения температуры в приборе использовалась термопара. Перед проведением экспериментов измерялись коэффициенты термического расширения для внешнего стандарта – кремния (Si) – в диапазоне 20–1000 °C, термопара калибровалась по температуре фазовых переходов K₂SO₄. Погрешности определения не превышали ± 10 °C.

Обработка данных терморентгенографии методом Ритвельда, аппроксимация температурных зависимостей параметров элементарной ячейки, расчет и визуализация главных значений тензора термического расширения выполнялись в программном комплексе RietToTensor (Бубнова, Фирсова и др., 2018).

Используя коэффициенты полиномов, аппроксимирующих температурные зависимости параметров элементарной ячейки, компоненты тензора для всех сингоний определяются в картезианской системе кристаллофизических координат как решение системы из шести уравнений следующей формы:

$$\alpha_d = \alpha_{11}x_d^2 + \alpha_{22}y_d^2 + \alpha_{33}z_d^2 + 2\alpha_{12}x_dy_d + 2\alpha_{23}y_dz_d + 2\alpha_{13}x_dz_d \quad (1)$$

где α_{ij} – компоненты тензора, x_d , y_d , и z_d – направляющие косинусы нормали в кристаллофизической системе координат хуz. Термическое расширение по нормали к

плоскости (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} рассчитывается по следующей формуле:

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

где d_{hkl}^2 – функция индексов hkl и параметров элементарной ячейки.

Рассчитанные данные отображаются на двух- и трехмерных рисунках, каждый радиус-вектор которых соответствует значению коэффициента термического расширения в определенном направлении.

2.2.2. Комплексный термический анализ (термогравиметрия (ТГ) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК))

В настоящей работе термический анализ использовался для определения температур как эндо-, так и экзотермических эффектов, выявляющихся в процессе проведения эксперимента *in situ*.

Эксперименты проводились на приборе STA 429 CD NETZSCH. Условия экспериментов были следующие: воздушная атмосфера, поток воздуха $50 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$, диапазон температур варьировался от 40 до $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагревания составляла $20 \text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$. Перед проведением экспериментов проводилась калибровка термовесов посредством измерения внешнего стандарта $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Точность измерения веса составляла $\pm 0.01 \text{ мг}$. Калибровка по температуре ($^\circ\text{C}$) и чувствительности (мкВ/мВт) термопары типа «S» производилась с использованием внешних стандартов In, Sn, Bi, Zn, Al, Au и Pb. Погрешности определения температуры и чувствительности не превышали $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ и ± 2 относительных процента, соответственно. Таблетки для экспериментов массой примерно 20 мг предварительно взвешивались с точностью до 0.01 мг и помещались в платинородиевый тигель. Температуры термических эффектов определялись в программном комплексе NETZSCH Proteus с использованием первой производной от кривой ДСК.

2.2.3. Мёссбауэровская спектроскопия (в широком интервале температур)

Метод мёссбауэровской спектроскопии является прямым и незаменимым методом в исследовании, в частности, железосодержащих соединений, благодаря которому по

величинам параметров мёссбауэровских спектров представляется возможным определить величину магнитного поля и, таким образом, установить и различить магнитоупорядоченное и разупорядоченное состояния, определить степень окисления переходных металлов (в настоящей работе – атомов железа и олова) и их координационное окружение.

Мёссбауэровские исследования (в широком интервале температур) поликристаллических образцов Fe_3VO_6 , вонсенита и халсита проводились на спектрометре фирмы WissEl (Germany), работающего в режиме постоянного ускорения. В качестве источников были использованы коммерческие мёссбауэровские источники ^{57}Co (Rh) в матрице родия с активностью 50 мКи и $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (CaSnO_3) в матрице станната кальция с активностью 15 мКи (оба – ЗАО «РИТВЕРЦ», С-Петербург). Высокотемпературные мёссбауэровские измерения были проведены с помощью мёссбауэровской печи марки MBF-1100 (WissEl, Germany) с температурным контроллером TR-55 (WissEl, Germany), низкотемпературные – с использованием проточного криостата CFICEV (ICE Oxford, UK). Калибровка шкалы скоростей мёссбауэровского спектрометра осуществлена по спектру металлического железа, а величины изомерного сдвига определены относительно центров тяжести спектров $\alpha\text{-Fe}$ и SnO_2 при комнатной температуре. Математическая обработка мессбауэровских спектров была проведена с помощью коммерческой программы SpectrRelax.

2.2.4. Рамановская спектроскопия

В настоящей работе с помощью рамановских спектров определялись колебания борокислородных группировок, по которым различали треугольные и тетраэдрические группы, степень их искажения, в том числе при высоких температурах, с целью последующих выбора корректной структурной модели и уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции.

Для получения рамановских спектров использовался спектрометр Horiba LabRam, оснащенный микроскопом. Регистрация спектров проводилась с фокальной области объектива диапазона 2 мкм с 50-кратным увеличением и спектральным разрешением 3–5 см^{-1} . В качестве источника возбуждения использовалось излучение He-Ne-лазера ($\lambda = 63.28 \text{ \AA}$) мощностью 50 мВт. Спектры при 1100 °C были получены с использованием спектрометра Horiba T64000 в конфигурации с одним монохроматором.

2.2.5. Измерение люминесцентных свойств

Спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, кинетические кривые и квантовый выход измерялся с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Для возбуждения люминесценции использовалась ксеноновая лампа мощностью 450 Вт, кинетические кривые – импульсная ксеноновая лампа мощностью 150 Вт. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись с разрешением 1 нм. Квантовый выход измерялся прямым методом с использованием интегрирующей сферы размером 150 мм. Для эксперимента образцы перетирались в ступке до однородной массы, затем 5 мг вещества смешивались с 300 мг KBr. После смешивания образцы прессовались в таблетки при откачке до форвакуума.

2.2.6. Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС)

Химический анализ природных оксоборатов железа определялся с помощью метода энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа. Образцы помещались в эпоксидную смолу, поверхность которой полировалась алмазным порошком до 0.25 мкм. Элементный состав образцов определялся на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S3400N, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max 20. Следующие условия соблюдались при проведении экспериментов: 20 кВ, 1 нА, 120 секунд в одной точке. Определялись концентрации только тех элементов, атомный номер которых выше, чем у углерода. Спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения Oxford AzTec с использованием технологии TrueQ. В качестве стандартов использовались FeS₂ (Fe), MgO (Mg), Mn (Mn), Al₂O₃ (Al), Ti (Ti), Sn (Sn).

Глава 3. Термокристаллохимия боратов системы FeO–Fe₂O₃–B₂O₃

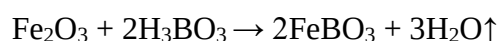
В настоящей главе приводятся результаты синтеза, исследований кристаллической структуры, магнитных и термических свойств боратов FeBO₃, Fe₃BO₆, вонсенита и халсита в широком интервале температур, главным образом, методами терморентгенографии, термического анализа (ТГ, ДСК), низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии.

3.1. Синтетические бораты системы Fe₂O₃–B₂O₃

3.1.1. Синтез боратов FeBO₃ и Fe₃BO₆

Подробные данные об исходных реактивах, массах навесок, используемом оборудовании приводятся в п. 2.1.1.

Синтез FeBO₃. Реактивы Fe₂O₃ и H₃BO₃ брались в соответствии со стехиометрией соединения Fe₂O₃ к B₂O₃ как 1 : 1. Уравнение химической реакции выглядит следующим образом:



Температуры для синтеза поликристаллических образцов были выбраны исходя из работы (Makram et al., 1972), согласно которой FeBO₃ может быть получен при термообработке при температуре 670 °С. Таким образом, с целью получения наиболее однородных образцов, тигли с таблетками помещались в холодную печь, в которой происходил постепенный нагрев от 25 до 670 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры, суммарное время выдержки при 670 °С составило 100 часов.

По результатам рентгенофазового анализа и последующей обработки рентгенограмм методом Ритвельда, образец содержал в своем фазовом составе FeBO₃ (93 вес. %) и примесную фазу Fe₂O₃ (7 вес. %). Эксперименты с варьированием условий синтеза (температура, время выдержки), созданием избытка по B₂O₃ не привели к получению более однородного образца, что также отмечалось в работе (Makram et al., 1972). При этом количество примесной фазы является допустимым для проводимых в рамках настоящей работы исследований. Рентгенограмма синтезированного образца приведена на Рисунке 17.

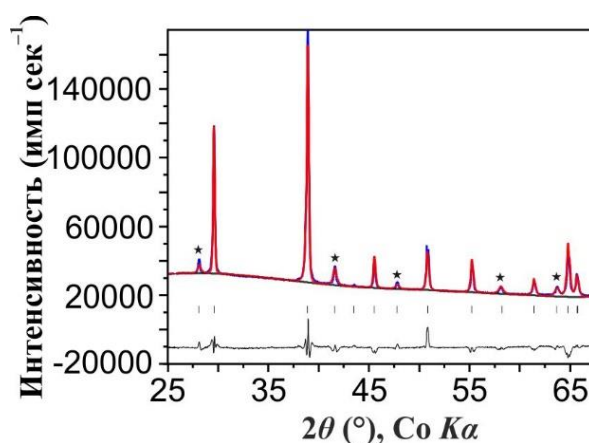
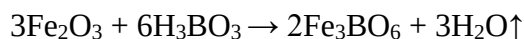


Рисунок 17 – Рентгенограмма синтезированного образца состава FeBO_3 (звездочками указана примесная фаза Fe_2O_3 , синяя кривая – экспериментальные данные, красная – расчётные данные, серая – разность).

Синтез Fe_3BO_6 . Реактивы Fe_2O_3 и H_3BO_3 брались в соответствии со стехиометрией соединения Fe_2O_3 к B_2O_3 как 3 : 1. Уравнение химической реакции выглядит следующим образом:



Температура и время выдержки данного образца варьировались, но в рамках настоящей работы получилось сократить время выдержки при максимальной температуре до 20 часов. С этой целью запрессованные таблетки помещались в корундовые тигли, затем подвергались многоступенчатой термообработке от комнатной до повышенных температур с промежуточным перетираем:

25–500 °C (выдержка 5 часов) → перетирание, прессование → 25–700 °C
(выдержка 5 часов) → перетирание, прессование → 25–900 °C (выдержка 10 часов)

Согласно результатам уточнения процентного соотношения фаз методом Ритвельда по рентгенограмме Fe_3BO_6 , образец содержал в своем фазовом составе 3 вес. % примесной Fe_2O_3 . Рентгенограмма приведена на Рисунке 18.

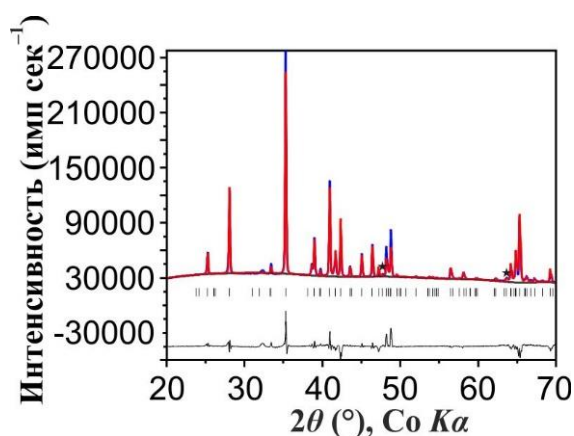


Рисунок 18 – Рентгенограмма синтезированного образца состава Fe_3VO_6 (звездочками указана примесная фаза Fe_2O_3 , синяя кривая – экспериментальные данные, красная – расчётные данные, серая – разность).

3.1.2. Термическое поведение FeVO_3 и Fe_3VO_6 по данным терморентгенографии и низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии

Как уже было сказано в п. 1.2, оба данных бората являются антиферромагнетиками. В FeVO_3 температура Нееля, T_N , в данном случае – температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние, приблизительно равна 78°C , в $\text{Fe}_3\text{VO}_6 \approx 235^\circ\text{C}$. Такие переходы относятся к фазовым переходам второго рода (Ehrenfest, 1936; Эткинс, 1980). Они надежно определяются с привлечением прямых методов измерения магнитных свойств. Получив такие данные, представляется возможным скорректировать условия терморентгенографических экспериментов с целью обнаружения и исследования таких переходов на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки, проявляющихся в виде «особых» точек, или точек перегиба (Филатов, 1990). Например, среди железосодержащих оксидов-антиферромагнетиков подобные точки были обнаружены для гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Saito, 1965), однако, в работе отсутствует расчет коэффициентов термического расширения, как и не приводится объяснение данному явлению. Также, с учетом того, что антиферромагнетики могут использоваться и в условиях низких температур, в настоящей работе впервые методом терморентгенографии исследовалось термическое поведение FeVO_3 и Fe_3VO_6 в условиях отрицательных температур.

Низко- и высокотемпературные терморентгеновские исследования FeVO_3 . Известно несколько работ, посвященных мёссбауэровским исследованиям FeVO_3 в широком интервале температур. В частности, в работе (Eibschütz et al., 1970) была

определена критическая температура, $T_N \approx 78^\circ\text{C}$, ниже которой соединение находится в антиферромагнитном состоянии, а выше – в парамагнитном. В условиях низких температур никаких особенностей на мёссбауэровских спектрах, связанных с фазовыми переходами, не наблюдалось, в связи с чем данные исследования не проводились в рамках настоящей работы.

Низкотемпературная терморентгенографическая съемка в интервале температур от -180 до 30°C проводилась в условиях низкого вакуума и охлаждения азотом, шаг составлял 10°C в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° .

В интервале температур исследования образец FeVO_3 не претерпевал никаких фазовых превращений. На Рисунке 19 приведен график зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры (до 30°C).

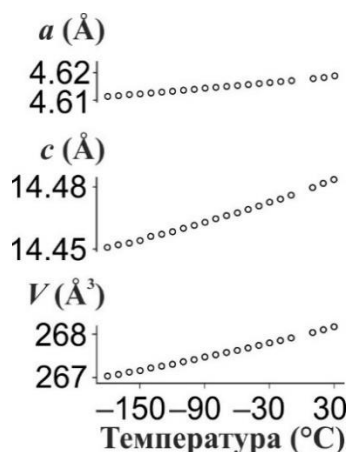


Рисунок 19 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки FeVO_3 в интервале температур от -180 до 30°C .

Параметры элементарной ячейки и объем ячейки FeVO_3 были аппроксимированы полиномами второй степени во всем интервале температур исследования. Вычисленные по этим полиномам (Таблица 1) главные значения тензора термического расширения при некоторых температурах приведены в Таблице 2.

Таблица 1 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки FeVO_3 .

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1 t + l_2 t^2$		
	$a(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$V(t)$ (Å ³)
FeVO_3	$4.62305(3) + 0.0000237(5) \times t + 0.000000031(4) \times t^2$	$14.4774882) + 0.0002001(3) \times t + 0.00000029(2) \times t^2$	$267.96(4) + 0.0064(1) \times t + 0.0000092(6) \times t^2$

Таблица 2 – Коэффициенты термического расширения и значения анизотропии расширения ($\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$) FeVO_3 при температурах -180 , -80 и 30 °C.

α (10^{-6} °C ⁻¹)	Температура (°C)		
	-180	-80	30
$\alpha_a = \alpha_b$	1.4(2)	2.8(1)	4.7(3)
α_c	5.5(3)	8.1(2)	11.7(5)
α_V	8.3(4)	13.8(2)	21.3(6)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	4	3	2.5

Высокотемпературный терморентгенографический эксперимент проводился в интервале температур от 25 до 900 °C, шаг составлял 5 °C в диапазоне 25 – 120 °C, далее – 30 °C, $2\theta = 10$ – 90° . На Рисунке 20 можно видеть, что примерно с 630 °C появляются новые пики Fe_2O_3 , а примерно с 810 °C появляются пики Fe_3VO_6 , которые остаются при последующем охлаждении до комнатной температуры. Таким образом, можно заключить, что образец разлагается с образованием Fe_2O_3 и Fe_3VO_6 .

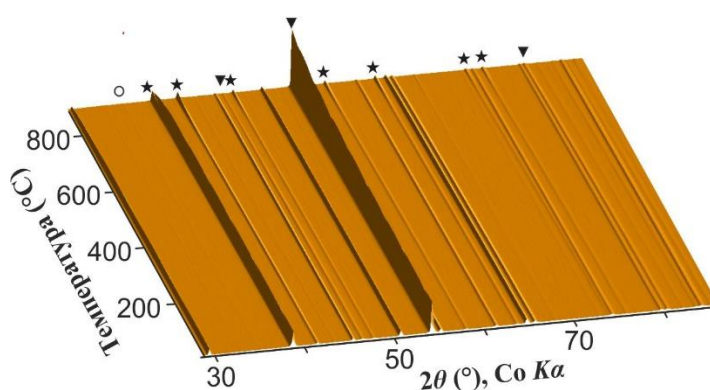


Рисунок 20 – 3D-изображение рентгенограмм FeVO_3 (Fe_2O_3 указан звёздочками, Fe_3VO_6 – полыми кружками, Pt (материал подложки) – перевернутыми треугольниками).

На графике зависимости параметров ячейки от температуры (Рисунок 21а), можно наблюдать резкое изменение параметра c и слабое изменение параметра a , что говорит о

резко анизотропном расширении структуры, характерном для соединений структурного типа кальцита. Из Рисунка 21б можно видеть, что температурные зависимости изменяют свой характер вблизи 80 °С, т.е. вблизи температуры Нееля, и не могут быть удовлетворительно описаны одной кривой, поэтому их целесообразно описывать, разделив на два интервала 25–80 °С и 80–600 °С (до начала разложения).

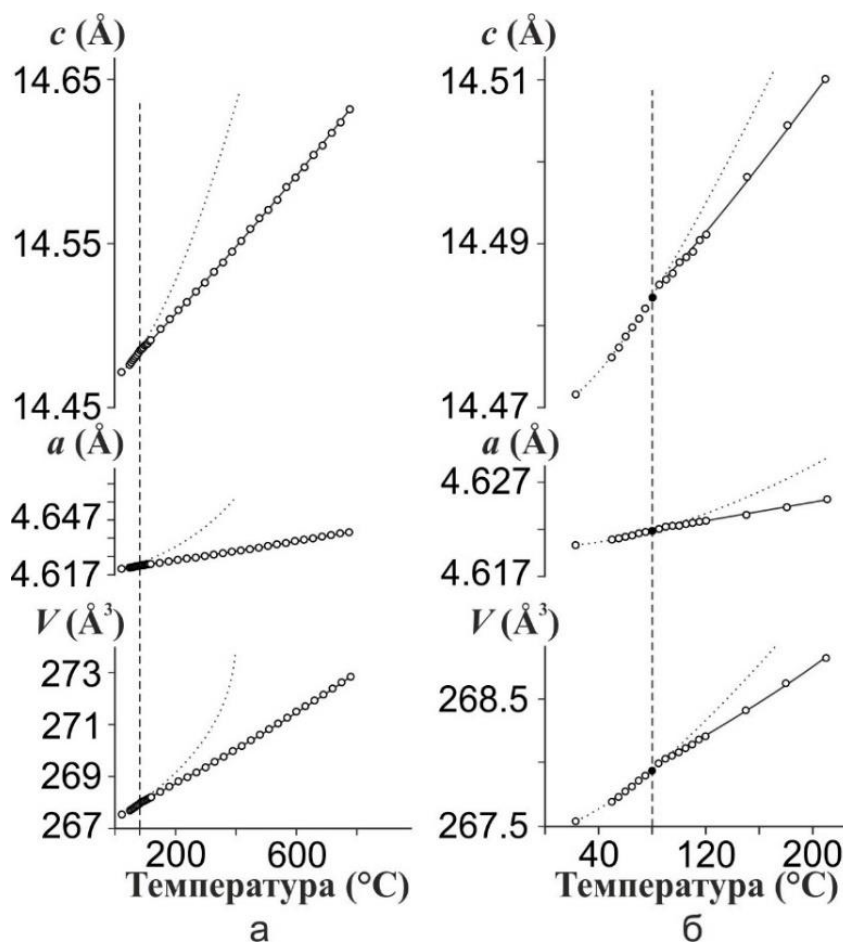


Рисунок 21 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки FeBO₃ в интервале температур от 25 до 800 °С (а); то же в увеличенном масштабе (б) (вертикальной штриховой линией указана температура 80 °С, пунктирными линиями на зависимостях показано теоретическое продолжение кривых аппроксимации параметров ячейки).

Таким образом, параметр a аппроксимирован полиномом второй степени в интервале температур 25–80 °С и прямой линией в интервале 80–600 °С, параметр c и объем ячейки V – полиномами второй степени в интервалах 25–80 °С и 80–600 °С (Таблица 3). Коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в Таблице 4.

Таблица 3 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки FeBO_3 .

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1 t + l_2 t^2$		
	$a(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$V(t)$ (Å ³)
FeBO₃ (25–80 °C)	4.61996(9) + 0.000011(4)× t + 0.00000016(3)× t^2	14.4688(4) + 0.000093(2)× t + 0.0000011(2)× t^2	267.44(1) + 0.00311(5)× t + 0.000039(5)× t^2
FeBO₃ (80–600 °C)	4.61965(7) + 0.0000261(2)× t	14.4689(3) + 0.000183(2)× t + 0.000000031(2)× t^2	267.47(6) + 0.00595(4)× t + 0.0000120(5)× t^2

Таблица 4 – Коэффициенты термического расширения и значения анизотропии расширения ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$) FeBO_3 при температурах 25, 75, 300 и 600 °C.

α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Температура (°C)					
	25	50	75	100	300	600
$\alpha_a = \alpha_b$	4.1(4)	6.1(2)	7.9(5)	5.6(3)	5.6(4)	5.6(4)
α_c	10.3(7)	14.9(2)	18.8(8)	13.1(1)	13.9(5)	15.5(1)
α_V	18.4(9)	27.2(4)	34.7(9)	24.3(1)	25.1(7)	26.8(1)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	2.5	2.4	2.4	2.3	2.5	2.7

Кристаллическая структура кальцитоподобного FeBO_3 состоит из связанных между собой по вершинам через общие атомы кислорода октаэдров $[\text{FeO}_6]^{9-}$ и изолированных друг от друга треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. Средняя длина связи в треугольниках $\langle\text{B}-\text{O}\rangle$ 1.38 Å, в октаэдрах $\langle\text{Fe}-\text{O}\rangle$ 2.02 Å. Максимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 10.3(7) \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ при 25 °C), т. е. перпендикулярно плоскости изолированных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$, минимальное – в плоскости ab ($\alpha_a = 4.1(4) \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ при 25 °C), в которой лежат треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$, связи бор-кислород в которых очень прочные, что обуславливает минимальное расширение в плоскости их распространения, что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов (Bubnova, Filatov, 2013). Сопоставление кристаллического строения с фигурами коэффициентов термического расширения при некоторых температурах приведены на Рисунке 22.

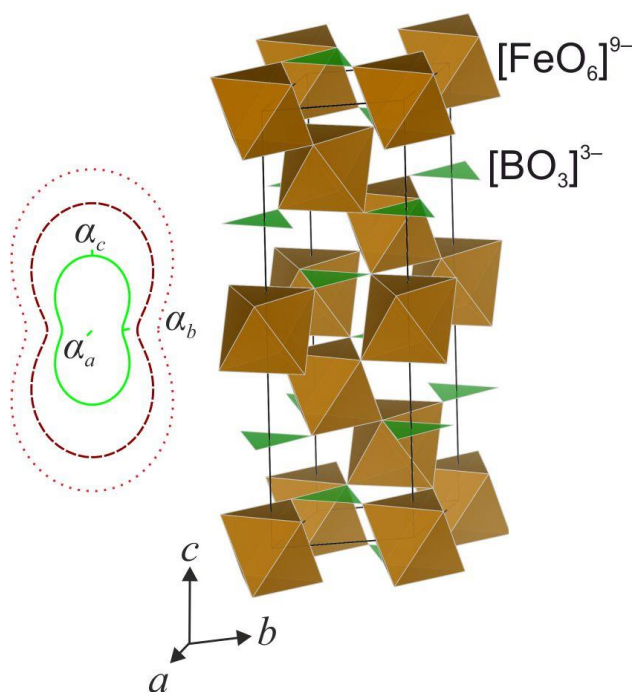


Рисунок 22 – Кристаллическая структура FeBO_3 в проекции на плоскость bc и фигуры коэффициентов термического расширения (25°C – сплошная зеленая линия, 75°C – пунктирная красная линия, 600°C – штриховая бордовая линия).

На Рисунке 23 можно видеть, что вблизи магнитного фазового перехода коэффициенты термического расширения изменяются скачкообразно, что согласуется с положением о скачкообразном изменении производных второго порядка в случае фазовых переходов второго рода, к которым относятся переходы типа «антиферромагнетик-парамагнетик».

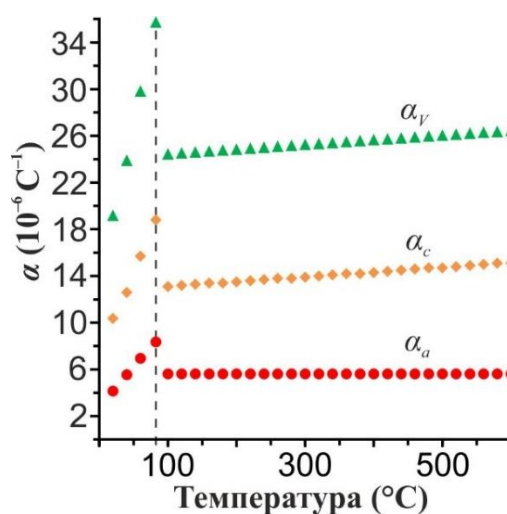


Рисунок 23 – Температурные зависимости коэффициентов термического расширения FeBO_3 .

Низко- и высокотемпературные мёссбауэровские исследования Fe_3VO_6 .

Мёссбауэровские исследования образца Fe_3VO_6 были проведены в диапазоне температур от -193 до 530 °C. Спектры при температурах 25 , 228 и 241 °C представлены на Рисунке 24. Из Рисунка 24а, можно видеть, что при комнатной температуре наблюдаются два секстета, относящиеся к атомам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении (позиции $4c$ и $8d$) (Diehl, Brandt, 1975) и один секстет малой интенсивности (относительная площадь 4%), отнесенный к примесному Fe_2O_3 . При увеличении температуры наблюдается заметное уменьшение значений сверхтонкого магнитного поля для первых двух секстетов, тогда как третий секстет изменяется незначительно (Рисунок 24б). Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу двух секстетов в дублеты (Рисунок 24в), что характерно для магнитного фазового перехода «антиферромагнетик-парамагнетик» (Вейрטהйм, 1933). Во всем интервале температур атомы железа находятся в высокоспиновом состоянии.

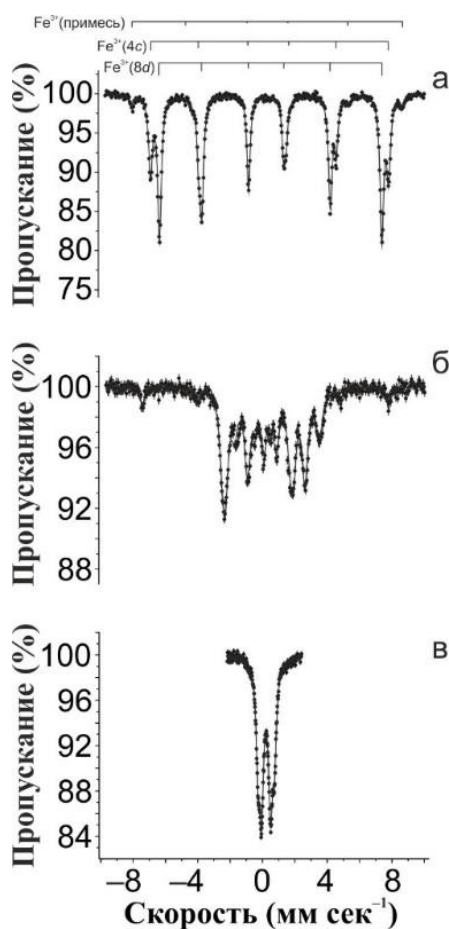


Рисунок 24 – Мёссбауэровские спектры Fe_3VO_6 при некоторых температурах: 25 (а), 228 (б) и 241 °C (в).

Температурные зависимости сверхтонких параметров компонент спектра представлены на Рисунке 25.

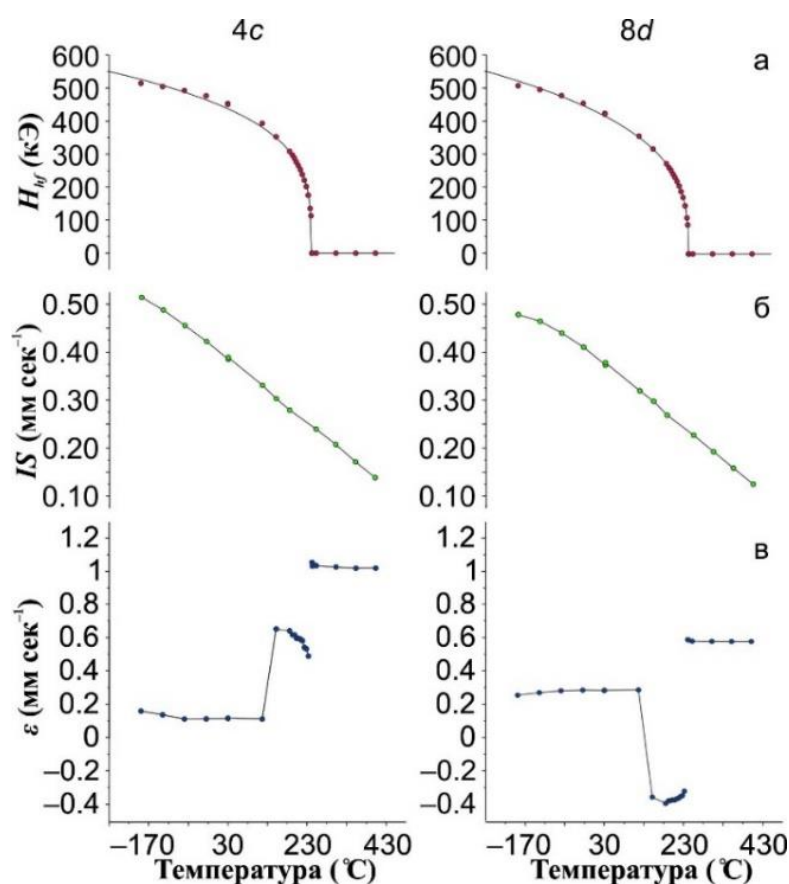


Рисунок 25 – Температурные зависимости сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров Fe_3VO_6 для двух компонент, соответствующих структурным позициям железа 4с и 8d: сверхтонкое магнитное поле H_{hf} (а), изомерный сдвиг IS (б) и квадрупольный сдвиг ε (в).

Как видно из Рисунка 25а, сверхтонкое магнитное поле на резонансных ядрах железа в обеих кристаллографических позициях убывает с ростом температуры и полностью исчезает, начиная с критической температуры, T_C . Экспериментальная зависимость сверхтонкого магнитного поля от температуры была аппроксимирована степенной функцией вида:

$$H_{hf}(T) = H_{hf}^0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^b \quad (3)$$

где $H_{hf}(T)$ – сверхтонкое магнитное поле при температуре T , H_{hf}^0 – сверхтонкое магнитное поле при температуре 0 К (–273 °С), T_C – критическая температура, в случае антиферромагнетиков – температура Нееля T_N , b – показатель степени, являющийся критическим индексом. Было определено, что в случае данного соединения критическая

температура составляет 237 °С для обеих позиций. Критический индекс для позиции 4с составляет $b = 0.26$, а для позиции 8d – 0.32.

Значения изомерного сдвига показывают монотонное уменьшение с ростом температуры (Рисунок 25б). Такое уменьшение связано с проявлением эффекта Доплера второго порядка (Вейрхейм, 1966). Отсутствие каких-либо особенностей на этой зависимости является свидетельством того, что не наблюдаются фазовые переходы первого порядка.

Квадрупольный сдвиг ε , определяемый как $\varepsilon = \Delta_{12} - \Delta_{56}$, где Δ_{12} и Δ_{56} – расщепления между линиями секстета 1, 2 и 5, 6 соответственно, напротив, демонстрирует значительные изменения при температурах примерно 127 и 237 °С. Вторая совпадает с температурой фазового перехода, определенной через температурную зависимость сверхтонкого магнитного поля. Однако в районе 127 °С не были обнаружены какие-либо особенности в температурных зависимостях изомерного сдвига и сверхтонкого магнитного поля. Такое изменение квадрупольного сдвига можно объяснить спин-переориентационным переходом, в результате которого меняются не абсолютные значения градиента электрического поля или внутреннего магнитного поля, а изменяется угол между ними.

Низко- и высокотемпературная терморентгенография Fe₃VO₆. Низкотемпературная терморентгенографическая съемка проводилась в интервале температур от –150 до 30 °С (низкий вакуум, охлаждение азотом, шаг по температуре 20 °С, $2\theta = 10\text{--}90^\circ$). В данном интервале температур Fe₃VO₆, как и FeVO₃, не претерпевает фазовых превращений. На Рисунке 26 приведены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры (до 30 °С).

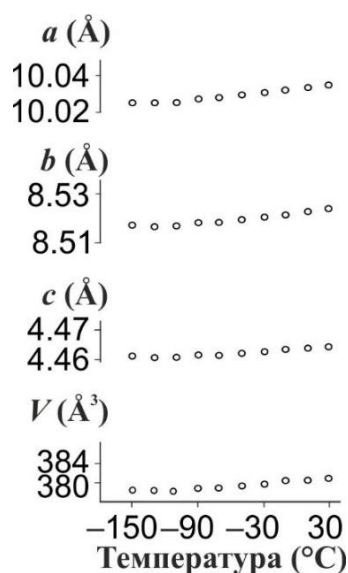


Рисунок 26 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки Fe_3BO_6 в интервале температур от -150 до 30 °C.

Параметры и объем элементарной ячейки Fe_3BO_6 были аппроксимированы полиномами второй степени во всем интервале температур исследования (Таблица 5). Вычисленные по этим полиномам коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в Таблице 6.

Таблица 5 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки Fe_3BO_6 .

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$			
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$V(t)$ (Å ³)
Fe_3BO_6	$10.0391(3) + 0.000096(2) \times t + 0.00000008(2) \times t^2$	$8.5279(3) + 0.000068(2) \times t + 0.00000007(2) \times t^2$	$4.4633(1) + 0.000019(1) \times t + 0.00000004(1) \times t^2$	$382.12(3) + 0.0084(2) \times t + 0.000006(3) \times t^2$

Таблица 6 – Коэффициенты термического расширения и значения анизотропии расширения ($\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$) Fe_3BO_6 при температурах -150 , -50 и 30 °C.

Fe_3BO_6 α (10^{-6} °C ⁻¹)	Температура (°C)		
	-150	-50	30
α_a	7.1(6)	8.8(3)	10.1(2)
α_b	5.5(1)	7.2(4)	8.5(3)
α_c	4.3(6)	4.4(3)	4.4(3)
α_V	17.1(6)	20.9(4)	23.1(5)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	1.6	2	2.3

Высокотемпературный терморентгенографический эксперимент выполнялся в интервале температур от 25 до 900 °С, шаг составлял 30 °С, $2\theta = 5\text{--}70^\circ$, $\text{Co } K\alpha$.

Из данных терморентгенографии можно видеть, что, начиная с температуры 660 °С, наблюдается незначительный рост пиков Fe_2O_3 (Рисунок 27), что, по-видимому, связано с тем, что соединение начинает разлагаться.

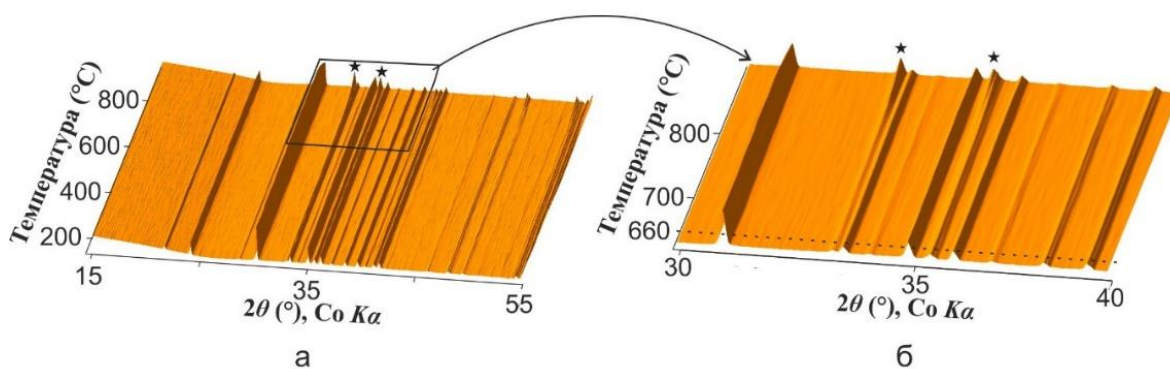


Рисунок 27 – 3D-изображение рентгенограмм Fe_3BO_6 (Fe_2O_3 указан звёздочками).

Температурные зависимости параметров ромбической ячейки соединения приведены на Рисунке 28. Как и в случае с FeBO_3 , вблизи температуры Нееля характер зависимостей изменяется, особенно ярко это проявлено на изменении параметра c .

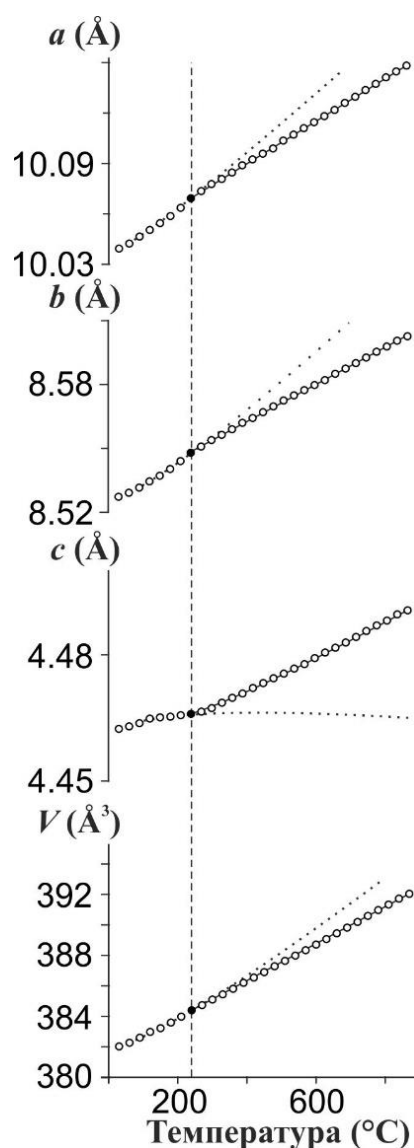


Рисунок 28 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки Fe_3BO_6 в интервале температур от 25 до 900 °С.

Аппроксимация температурных зависимостей параметров ячейки Fe_3BO_6 , как и в случае с FeVO_3 , требует их разделения на два интервала. Параметры a и b были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 25–240 °С и прямыми линиями в 240–600 °С, параметр c был аппроксимирован полиномами второй степени в интервалах температур 25–240 °С и 240–600 °С, объем V – полиномом второй степени (25–240 °С) и прямой линией (240–600 °С) (Таблица 7). В Таблице 8 приведены некоторые коэффициенты термического расширения.

Таблица 7 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки Fe_3BO_6 .

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$			
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$V(t)$ (Å ³)
Fe_3BO_6 (25–240 °C)	10.0363(4) + 0.000094(6) $\times t$ + 0.00000017(2) $\times t^2$	8.5255(2) + 0.000052(3) $\times t$ + 0.00000017(1) $\times t^2$	4.4615(3) + 0.000028(6) $\times t$ – 0.00000004(1) $\times t^2$	381.75(4) + 0.0083(8) $\times t$ + 0.000011(2) $\times t^2$
Fe_3BO_6 (240–600 °C)	10.0398(2) + 0.0001249(3) $\times t$	8.5278(2) + 0.0000866(3) $\times t$	4.4578(3) + 0.000031(1) $\times t$ + 0.000000009(1) $\times t^2$	381.43(2) + 0.01218(3) $\times t$

Таблица 8 – Коэффициенты термического расширения и значения анизотропии расширения ($\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$) Fe_3BO_6 при температурах 25, 235, 500 и 600 °C.

Fe_3BO_6 α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура (°C)			
	25	235	500	600
α_a	10.4(5)	17.7(5)	12.4(3)	12.3(3)
α_b	7.4(3)	15.7(3)	10.1(4)	10.1(4)
α_c	5.6(1)	2.2(1)	8.8(5)	9.9(1)
α_V	23.4(2)	35.6(2)	31.3(7)	32.3(1)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	1.9	8.1	1.5	1.2

На Рисунке 29 представлены температурные зависимости коэффициентов термического расширения.

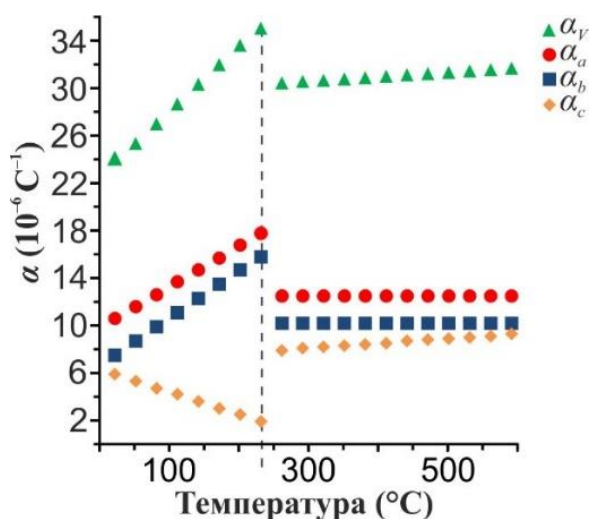


Рисунок 29 – Температурные зависимости коэффициентов термического расширения Fe_3BO_6 .

Сопоставление кристаллической структуры Fe_3BO_6 с фигурами коэффициентов тензора термического расширения приведено на Рисунках 30 и 31.

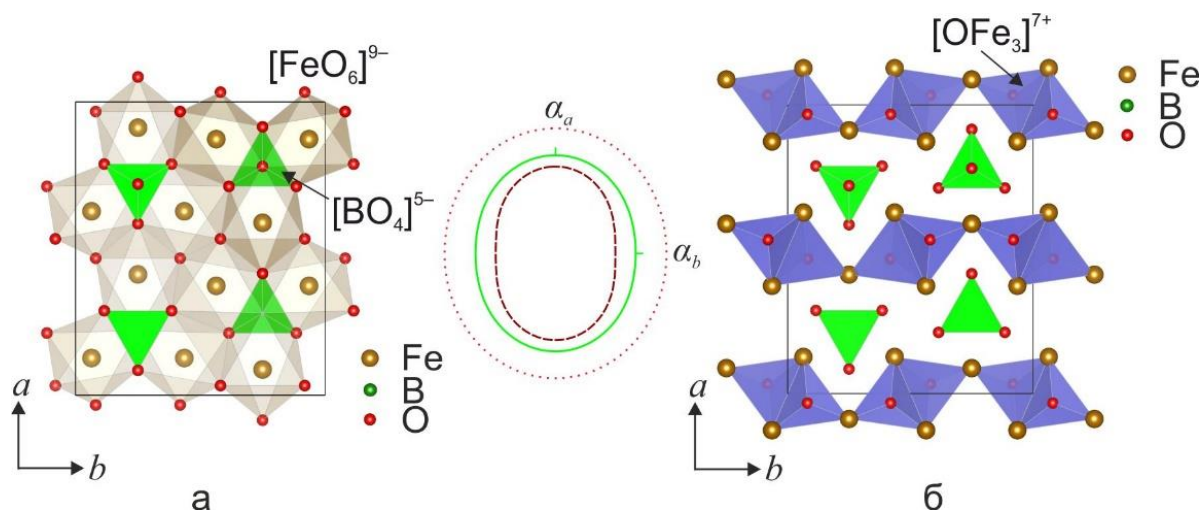


Рисунок 30 – Кристаллическая структура Fe_3BO_6 в проекции на плоскость ab в катионо- (а) и оксоцентрированных (б) полиэдрах и фигуры коэффициентов термического расширения (25 °C – сплошная зеленая линия, 235 °C – пунктирная красная линия, 600 °C – штриховая бордовая линия).

Из Рисунка 30а, можно видеть, что соединение расширяется слабо анизотропно в направлениях a и b , что, вероятно, может быть связано с тем фактом, что в структуре имеются борокислородные тетраэдры, связи В–О в которых распределены практически равномерно во всех направлениях, обуславливая близкий к изотропному характер расширения. Также структуру можно представить, как плотный каркас, состоящий из связанных по рёбрам октаэдров $[\text{FeO}_6]^{9-}$. Для такого мотива структуры также характерной бывает слабая анизотропия расширения в определенных направлениях. Если посмотреть на структуру в проекции на плоскость ac (Рисунок 31), можно увидеть, что с приближением к температуре Нееля происходит сжатие и растяжение по направлениям a и c , соответственно, что может быть вызвано изменением углов Fe–Fe–Fe в зигзагообразных цепочках, сложенных оксоцентрированными треугольниками $[\text{OFe}_3]^{7+}$, с дальнейшим повышением температуры расширение становится близким к изотропному.

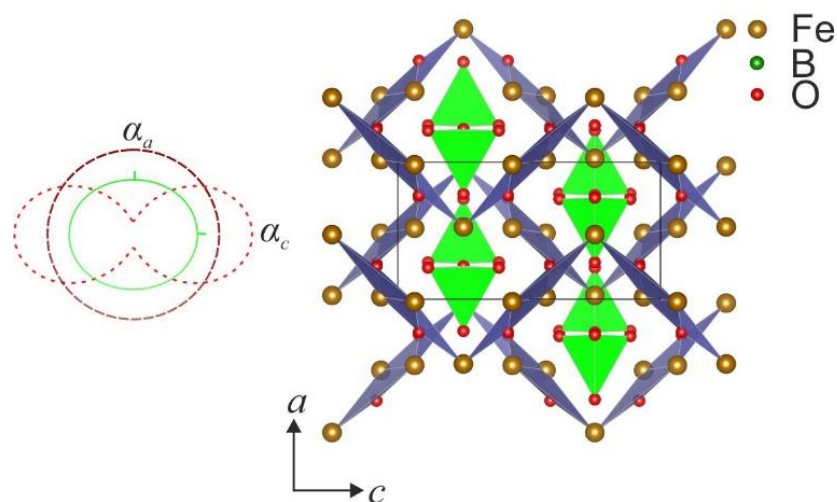


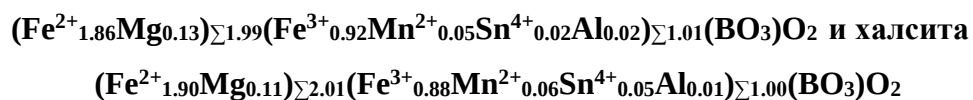
Рисунок 31 – Кристаллическая структура Fe_3VO_6 в проекции на плоскость ac и фигуры коэффициентов термического расширения ($25\text{ }^\circ\text{C}$ – сплошная зеленая линия, $240\text{ }^\circ\text{C}$ – пунктирная красная линия, $600\text{ }^\circ\text{C}$ – штриховая бордовая линия).

3.1.3. Заключение

В рамках выполнения настоящей работы было установлено, что вблизи температуры Нееля в двух синтетических боратах FeVO_3 и Fe_3VO_6 магнитный фазовый переход типа «антиферромагнетик-парамагнетик» сопровождается резким скачком коэффициентов термического расширения, что характерно для фазовых переходов второго рода. Температуры переходов, установленные по данным мёссбауэровской спектроскопии, оказались достаточно близки к температурам (точкам «перегиба» на температурных зависимостях параметров ячейки), установленным по данным терморентгенографии, таким образом, метод рентгенографии чувствителен и для обнаружения подобных фазовых переходов. Максимальное термическое расширение в борате FeVO_3 наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 10.3(7) \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$), т. е. перпендикулярно плоскости изолированных треугольников $[\text{VO}_3]^{3-}$, минимальное – в плоскости ab ($\alpha_a = 4.1(4) \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$), в которой лежат треугольники $[\text{VO}_3]^{3-}$, что характерно для кальцитоподобных соединений. Расширение Fe_3VO_6 слабо анизотропно в направлениях a и b , что, вероятно, связано с тем фактом, что структура является плотной и каркасной, состоящей из борокислородных тетраэдров и связанных по рёбрам полиэдров $[\text{FeO}_6]^{9-}$. С приближением к температуре Нееля наблюдается сжатие и растяжение по направлениям a и c , соответственно, что может быть вызвано изменением углов Fe–Fe–Fe в зигзагообразных цепочках, сложенных

оксоцентрированными треугольниками $[\text{OFe}_3]^{7+}$; с дальнейшим повышением температуры характер расширения становится слабо анизотропным.

3.2. Термокristаллохимия вонсенита



3.2.1. Мёссбауэровская спектроскопия вонсенита и халсита на ядрах ^{119}Sn

Мёссбауэровский спектр вонсенита на ядрах ^{119}Sn , снятый при комнатной температуре, показан на Рисунке 32а. Он представляет собой дублет со значениями изомерного сдвига 0.17 мм сек^{-1} , квадрупольного расщепления и ширины линии 0.93 и 0.8 мм сек^{-1} , соответственно. Значения сверхтонких параметров указывают на степень окисления олова $4+$, являясь близкими к значениям людвигитоподобного $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (Medrano, Freitas et al., 2015).

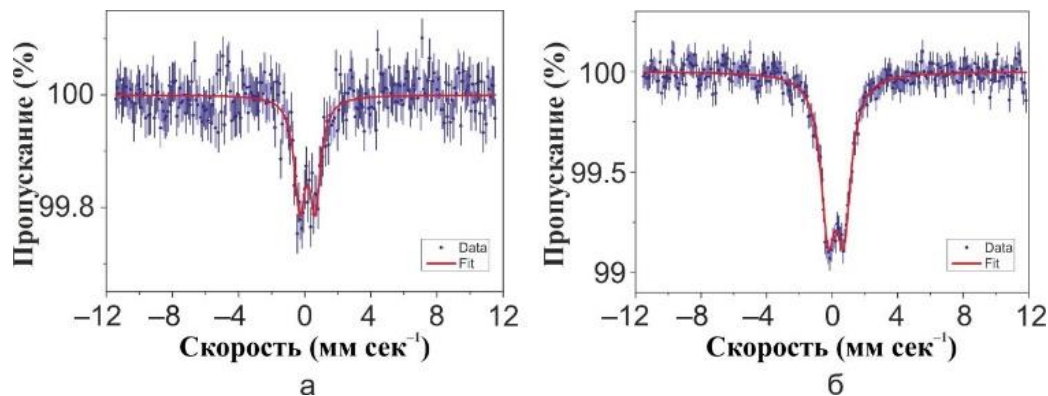


Рисунок 32 – Мёссбауэровские спектры вонсенита (а) и халсита (б) на ядрах ^{119}Sn , снятые при комнатной температуре.

Спектр халсита (Рисунок 32б) состоит из одного квадрупольного дублета со значением изомерного сдвига равным 0.23 мм сек^{-1} , квадрупольным расщеплением 0.95 мм сек^{-1} и шириной линии 1.07 мм сек^{-1} . Эти значения также характерны для ионов Sn^{4+} и близки к опубликованным для пинакиолитоподобного $\text{Ni}_{5.15}\text{Sn}_{0.85}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (Medrano, Freitas et al., 2018). Более высокое значение ширины линии спектра халсита по сравнению с вонсенитом может быть вызвано наличием большего числа кристаллографических позиций, подходящих для замещения атомами олова в структуре халсита; как было

отмечено в Главе 1, в структуре халсита имеется пять неэквивалентных кристаллографических позиций для металлов, а в структуре вонсенита – четыре.

3.2.2. Мёссбауэровская спектроскопия вонсенита и халсита на ядрах ^{57}Fe

3.2.2.1. Мёссбауэровская спектроскопия вонсенита на ядрах ^{57}Fe

Спектр вонсенита при комнатной температуре может быть разложен на четыре парамагнитных компоненты (дублета). Эти компоненты соотносятся с четырьмя кристаллографическими позициями в структуре вонсенита для атомов переходных металлов, в частности, железа, индексы которых $2a$ (M1), $2d$ (M2), $4g$ (M3) и $4h$ (M4). Позиция $2a$ заселена атомами железа Fe^{2+} , $2d$ – $\text{Fe}^{2.5+}$, $4h$ – Fe^{3+} , Sn^{4+} и $4g$ – Fe^{2+} (Рисунок 33б). В перечисленных позициях железо и олово находятся в октаэдрическом окружении атомами кислорода, атомы железа – в высокоспиновом состоянии.

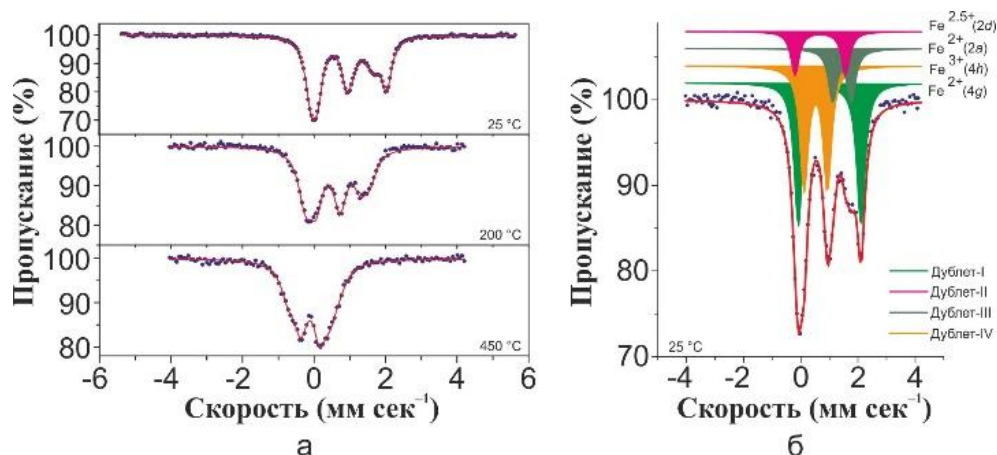


Рисунок 33 – Мёссбауэровские спектры вонсенита на ядрах ^{57}Fe , снятые при некоторых температурах (а) и модельное разложение спектра, снятого при 25 °С (б).

Температурные зависимости сверхтонких параметров приведены на Рисунке 34. Для двух компонент (дублеты I и III), значения которых характерны для атомов Fe^{2+} , отчетливо видно резкое уменьшение значений изомерного сдвига при температуре около 230 °С (Рисунок 34а), что связано с окислением атомов железа $2+$ до степени $3+$. При повышенных температурах эти компоненты приобретают значения, характерные для атомов Fe^{3+} . Значения квадрупольного расщепления указывают на октаэдрическую координацию

катионов, которая сохраняется во всем интервале температур исследования (Рисунок 34б), хотя и претерпевает искажения с ростом температуры.

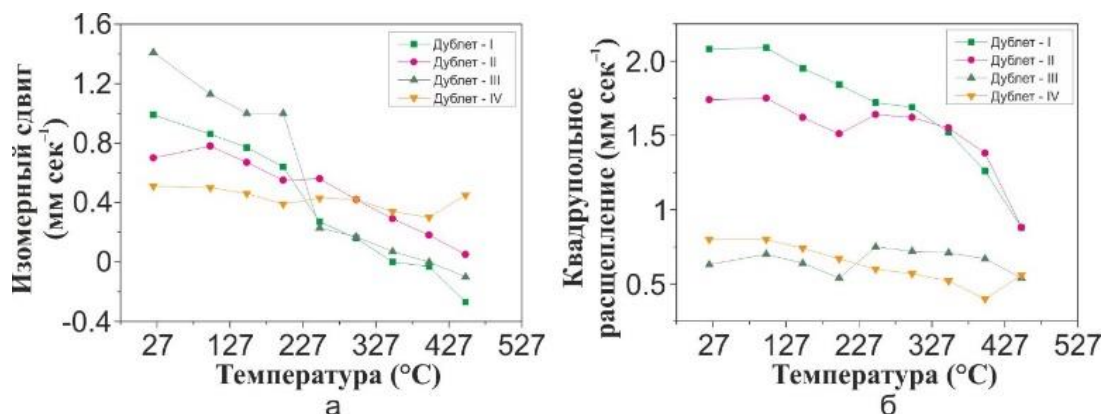


Рисунок 34 – Температурные зависимости сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров вонсенита: изомерный сдвиг (а) и квадрупольное расщепление (б).

3.2.2.2. Мёссбауэровская спектроскопия халсита на ядрах ^{57}Fe

Спектр халсита (при комнатной температуре) (Рисунок 35) весьма сложный. Он может быть разложен на одну магнитно-расщепленную (секстет) и две парамагнитных (дублеты) компоненты. Значения сверхтонких параметров магнитно-расщепленной компоненты (компонента I на Рисунке 35) характерны для ионов Fe^{3+} , находящихся в сильно искаженных октаэдрических позициях 1d и 1g. С повышением температуры сверхтонкое магнитное поле на ядрах Fe^{3+} уменьшается и вблизи критической температуры $T_c \approx 110^\circ\text{C}$ магнитно-расщепленная компонента превращается в парамагнитный дублет (Рисунок 36а). Подобное частичное магнитное упорядочение, вероятно, обусловлено квазидвумерной магнитной микроструктурой халсита, что ранее наблюдалось для пинакиолитоподобных соединений (Freitas, Guimarães et al., 2010; Medrano, Freitas et al., 2018). Обработка экспериментальных данных температурной зависимости сверхтонкого поля была выполнена методом наименьших квадратов по закону:

$$B_{\text{HF}}(T) = B_{\text{HF}}(0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (4)$$

Таким образом, были выведены следующие значения параметров: $B_{\text{HF}}(0) = 487 \pm 2$ кОе, $T_c = 383 \pm 1$ К, $\beta = 0.23 \pm 0.01$. Полученные данные позволяют предположить, что при температуре $T_c \approx 110^\circ\text{C}$ происходит магнитный фазовый переход. Значения критической

экспоненты $\beta = 0.23$ ниже, чем ожидаемое с позиций классической теории Ландау, равное 0.5, но близко к 0.25, что характерно для фазовых переходов в трикритической точке (Huang, 1987). Другой причиной такого значения экспоненты может являться двумерный характер магнитного взаимодействия, близкие значения β ранее уже наблюдались для подобных магнитных систем (Taroni et al., 2008).

Две другие компоненты (компоненты II и III на Рисунке 35), значения сверхтонких параметров которых относятся к атомам Fe^{2+} и $\text{Fe}^{2.5+}$ (позиции 1f, 2n и 1a), изменяются незначительно с ростом температуры (Рисунок 36б,в). Предположительно, компонента II соотносится с атомами Fe^{2+} в позициях 1f и 2n, а компонента III – с атомами $\text{Fe}^{2.5+}$ в позиции 1a. Для всех компонент обнаружено уменьшение значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления с ростом температуры до 330 °С (Рисунок 36б). Значения изомерного сдвига уменьшаются в связи с эффектом Доплера второго порядка, а квадрупольного расщепления – вследствие уменьшения градиента электрического поля (ГЭП) из-за более равномерного заполнения 3d подуровней резонансных атомов железа при более высоких температурах. При температурах выше 330 °С относительная площадь компоненты II уменьшается, и появляется новая компонента, соответствующая $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что происходит в связи с окислением Fe^{2+} . Во всем интервале температур исследования сохраняется октаэдрическое окружение катионов (Рисунок 36в).

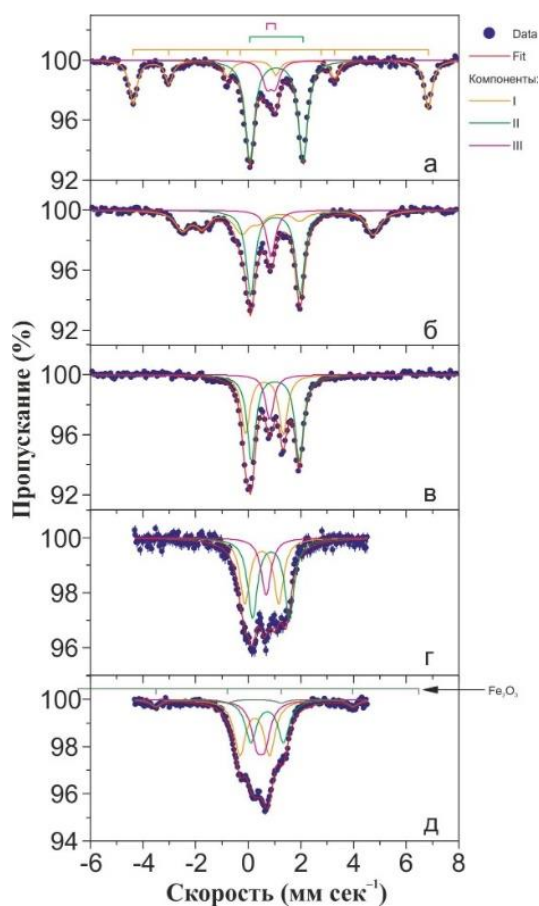


Рисунок 35 – Мёссбауэровские спектры халсита на ядрах ^{57}Fe , снятые при 25 (а), 100 (б), 110 (в), 350 (г) и 400 °С (д).

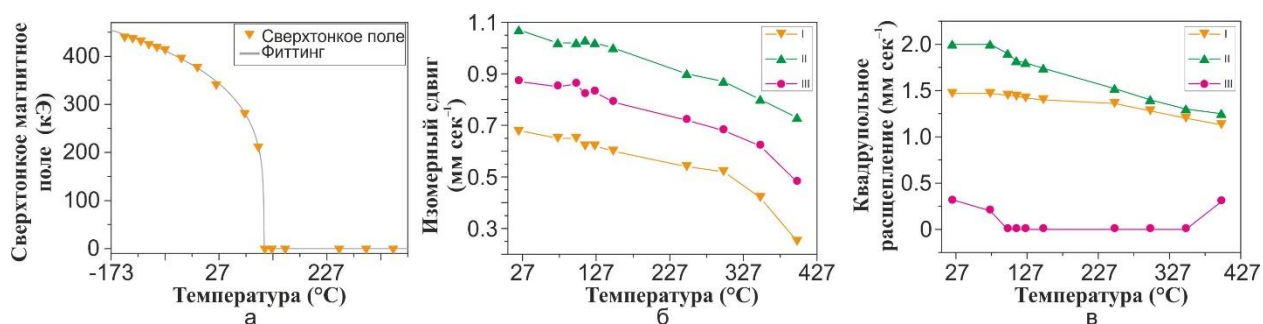


Рисунок 36 – Температурные зависимости сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров халсита: сверхтонкое магнитное поле магнитно-расщепленной компоненты I (а), изомерный сдвиг (б) и квадрупольное расщепление (в).

3.2.3. Определение химического состава вонсенита и халсита

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) были определены химические составы минералов. В Таблице 9 приведены аналитические результаты. Эмпирические формулы вонсенита и халсита, рассчитанные на 5 атомов

кислорода на формульную единицу (*apfu*), следующие: вонсенит $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и халсит $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$. Марганец был рассчитан как Mn^{2+} , степень окисления олова и железа, как и соотношение Fe^{2+} к Fe^{3+} рассчитаны в сопоставлении с данными мёссбауэровской спектроскопии.

Таблица 9 – Химический состав (в масс. %) вонсенита и халсита.

Вонсенит	Компонент	Масс. %	Вариация	Стандартное отклонение	Эталон
	[FeO _{total}]	77.88	74.67-78.29	0.89	FeS ₂
	MgO	1.87	1.53-2.36	0.44	MgO
	MnO	1.56	1.49-1.60	0.06	Mn
	Al ₂ O ₃	0.38	0.19-0.29	0.10	Al ₂ O ₃
	TiO ₂	0.02	0.00-0.06	0.04	Ti
	SnO ₂	2.85	2.12-3.74	0.82	Sn
	B ₂ O ₃ *	13.38			
	[FeO]**	52.71			
	[Fe ₂ O ₃]**	27.99			
	Сумма	97.93	97.67-98.12	0.23	
Халсит	Компонент	Масс. %	Вариация	Стандартное отклонение	Эталон
	[FeO _{total}]	78.88	77.29-80.71	1.22	FeS ₂
	MgO	1.83	1.65-2.08	0.15	MgO
	MnO	1.52	1.26-1.66	0.16	Mn
	Al ₂ O ₃	0.21	0.00-0.36	0.13	Al ₂ O ₃
	TiO ₂	0.01	0.00-0.06	0.03	Ti
	SnO ₂	2.31	0.46-3.89	1.24	Sn
	B ₂ O ₃	13.38			
	[FeO]**	50.24			
	[Fe ₂ O ₃]**	29.51			
	Сумма	98.13	98.06-98.23	0.08	

*рассчитано по данным уточнения структур **рассчитано и сопоставлено с данными мёссбауэровской спектроскопии

3.2.4. Уточнение и описание кристаллических структур вонсенита и халсита в катионо- и оксоцентрированных полиэдрах

3.2.4.1. Кристаллическая структура вонсенита

Монокристаллы вонсенита были отобраны и впоследствии исследованы методом рентгеноструктурного анализа (при комнатной температуре и при 125 °C). В соответствии с полученными данными по химическому составу, распределению катионов переходных металлов по позициям (см. п. 3.2.1, 3.2.2 и 3.2.3.1), было проведено уточнение кристаллической структуры вонсенита по данным метода рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические данные для вонсенита приведены в Таблице 10, координаты атомов, параметры атомного смещения и длины связей – в Таблицах 11–13.

Таблица 10 – Кристаллографические данные для вонсенита (при 25 и 125 °C).

Химическая формула по результатам уточнения	Fe _{2.65} Mg _{0.35} (BO ₃)O ₂	Fe _{2.65} Mg _{0.35} (BO ₃)O ₂
Молекулярный вес <i>M_r</i>	237.35	239.74
Сингония, пр. гр.	Ромбическая, <i>Pbam</i>	
Температура (°C)	25	125
<i>a, b, c</i> (Å)	9.391(1), 12.303(1), 3.069(6)	9.425(1), 12.353(1), 3.079(6)
<i>V</i> (Å ³)	354.69(8)	358.58(8)
<i>Z</i>	4	
Излучение	Mo <i>Kα</i>	
<i>μ</i> (мм ^{−1})	10.58	10.58
Размеры кристалла (мм)	0.1×0.1 ×0.5	
Сбор данных		
Дифрактометр	Bruker Smart APEX II	
Поправка на поглощение	Multi-scan	
Измеренные, независимые и наблюдаемые [<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)] рефлексy	1886, 404, 329	1882, 404, 337
<i>R</i> _{int}	0.037	0.086
(sin <i>θ</i> /λ) _{max} (Å ^{−1})	0.616	0.614
Уточнение		
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.036, 0.039, 1.66	0.029, 0.032, 1.48
Независимые рефлексy	404	404
Уточняемые параметры	59	57
Ограничения	1	1
Δ <i>ρ</i> _{max} , Δ <i>ρ</i> _{min} (e Å ^{−3})	1.02–0.81	0.54–0.58

Таблица 11 – Координаты атомов для вонсенита (при 25 и 125 °C).

Атом	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}(\text{\AA}^2)$	Заселен- ность
25 °C					
Fe1	0	0	0	0.0086 (5)	0.76 (2)
Mg1'	0	0	0	0.0086 (5)	0.24 (2)
Fe2	0.5	0	0.5	0.0125 (5)	
Fe3	0.00114 (14)	0.27499 (10)	0	0.0093 (4)	0.77 (2)
Mg3'	0.00114 (14)	0.27499 (10)	0	0.0093 (4)	0.23 (2)
Fe4	0.74397 (12)	0.38759 (9)	0.5	0.0095 (4)	
O1	0.8450 (5)	0.0425 (4)	0.5	0.0095 (16)	
O2	0.3865 (5)	0.0780 (4)	0	0.0095 (16)	
O3	0.6233 (5)	0.1398 (4)	0.5	0.0080 (16)	
O4	0.1123 (5)	0.1409 (4)	0	0.0062 (15)	
O5	0.3438 (6)	0.2640 (4)	0.5	0.0095 (16)	
B1	0.2706 (9)	0.3625 (6)	0.5	0.006 (2)	
125 °C					
Fe1	0	0	0	0.0087 (5)	0.76
Mg1'	0	0	0	0.0087 (5)	0.24
Fe2	0.5	0	0.5	0.0125 (4)	
Fe3	0.00133 (11)	0.27511 (8)	0	0.0099 (3)	0.77
Mg3'	0.00133 (11)	0.27511 (8)	0	0.0099 (3)	0.23
Fe4	0.74361 (10)	0.38726 (7)	0.5	0.0095 (3)	
O1	0.8454 (4)	0.0431 (3)	0.5	0.0107 (13)	
O2	0.3871 (4)	0.0788 (3)	0	0.0100 (14)	
O3	0.6244 (4)	0.1399 (3)	0.5	0.0105 (14)	
O4	0.1119 (4)	0.1412 (3)	0	0.0081 (13)	
O5	0.3434 (5)	0.2638 (3)	0.5	0.0104 (14)	
B1	0.2705 (7)	0.3622 (5)	0.5	0.006 (2)	

Таблица 12 – Анизотропные параметры атомных смещений
для вонсенита (при 25 и 125 °C).

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
25 °C						
Fe1	0.0085 (10)	0.0067 (10)	0.0105 (9)	−0.0021 (8)	0	0
Mg1'	0.0085 (10)	0.0067 (10)	0.0105 (9)	−0.0021 (8)	0	0
Fe2	0.0215 (10)	0.0059 (9)	0.0101 (8)	−0.0031 (7)	0	0
Fe3	0.0107 (7)	0.0065 (7)	0.0108 (7)	0.0015 (6)	0	0
Mg3'	0.0107 (7)	0.0065 (7)	0.0108 (7)	0.0015 (6)	0	0
Fe4	0.0112 (6)	0.0080 (6)	0.0095 (6)	0.0017 (5)	0	0
B1	0.005 (4)	0.010 (4)	0.002 (4)	−0.002 (4)	0	0
O1	0.012 (3)	0.005 (3)	0.012 (3)	−0.002 (2)	0	0
O2	0.006 (3)	0.009 (3)	0.014 (3)	0.000 (2)	0	0
O3	0.009 (3)	0.003 (3)	0.012 (3)	0.002 (2)	0	0
O4	0.003 (3)	0.008 (3)	0.007 (3)	0.003 (2)	0	0
O5	0.012 (3)	0.002 (3)	0.014 (3)	−0.002 (2)	0	0
125 °C						
Fe1	0.0087 (8)	0.0086 (8)	0.0088 (8)	−0.0017 (6)	0	0
Mg1'	0.0087 (8)	0.0086 (8)	0.0088 (8)	−0.0017 (6)	0	0
Fe2	0.0206 (8)	0.0099 (7)	0.0069 (7)	−0.0027 (6)	0	0
Fe3	0.0109 (6)	0.0089 (6)	0.0099 (6)	0.0016 (5)	0	0
Mg3'	0.0109 (6)	0.0089 (6)	0.0099 (6)	0.0016 (5)	0	0
Fe4	0.0107 (5)	0.0104 (5)	0.0074 (5)	0.0012 (4)	0	0
B1	0.005 (4)	0.012 (4)	0.001 (3)	−0.002 (3)	0	0
O1	0.011 (2)	0.009 (2)	0.012 (2)	−0.0022 (19)	0	0
O2	0.007 (2)	0.010 (2)	0.013 (2)	−0.0002 (19)	0	0
O3	0.010 (3)	0.009 (2)	0.012 (2)	0.0005 (18)	0	0
O4	0.005 (2)	0.011 (2)	0.008 (2)	0.0018 (18)	0	0
O5	0.014 (2)	0.007 (2)	0.011 (2)	−0.0014 (19)	0	0

Таблица 13 – Длины связей для вонсенита (при 25 и 125 °С).

Связь	Длина связи (Å)	Связь	Длина связи (Å)
25 °С		125 °С	
Fe1–O4	2.029 (5)	Fe1–O4	2.038 (4)
Fe1–O4	2.029 (5)	Fe1–O4	2.038 (4)
Fe1–O1	2.179 (4)	Fe1–O1	2.186 (3)
Fe1–O1	2.179 (4)	Fe1–O1	2.186 (3)
Fe1–O1	2.179 (4)	Fe1–O1	2.186 (3)
Fe1–O1	2.179 (4)	Fe1–O1	2.186 (3)
<Fe1–O> ₆	2.13	<Fe1–O> ₆	2.14
Fe2–O3	2.073 (5)	Fe2–O3	2.088 (4)
Fe2–O3	2.073 (5)	Fe2–O3	2.088 (4)
Fe2–O2	2.101 (4)	Fe2–O2	2.110 (3)
Fe2–O2	2.101 (4)	Fe2–O2	2.110 (3)
Fe2–O2	2.101 (4)	Fe2–O2	2.110 (3)
Fe2–O2	2.101 (4)	Fe2–O2	2.110 (3)
<Fe2–O> ₆	2.09	<Fe2–O> ₆	2.10
Fe3–O4	1.952 (6)	Fe3–O4	1.955 (4)
Fe3–O2	2.105 (6)	Fe3–O2	2.101 (4)
Fe3–O3	2.184 (4)	Fe3–O3	2.195 (3)
Fe3–O3	2.184 (4)	Fe3–O3	2.195 (3)
Fe3–O5	2.184 (5)	Fe3–O5	2.195 (4)
Fe3–O5	2.184 (5)	Fe3–O5	2.195 (4)
<Fe3–O> ₆	2.13	<Fe3–O> ₆	2.14
Fe4–O4	2.002 (4)	Fe4–O4	2.009 (3)
Fe4–O4	2.002 (4)	Fe4–O4	2.009 (3)
Fe4–O2	2.080 (4)	Fe4–O2	2.092 (3)
Fe4–O2	2.080 (4)	Fe4–O2	2.092 (3)
Fe4–O1	2.081 (6)	Fe4–O1	2.100 (4)
Fe4–O5	2.087 (6)	Fe4–O5	2.090 (5)
<Fe4–O> ₆	2.06	<Fe4–O> ₆	2.07
B1–O1	1.362 (10)	B1–O1	1.366 (8)
B1–O3	1.384 (10)	B1–O3	1.377 (8)
B1–O5	1.393 (10)	B1–O5	1.396 (8)
<B1–O> ₃	1.38	<B1–O> ₃	1.38

Структура вонсенита может быть описана как с позиций катионо-, так и оксоцентрированных полиэдров. В первом случае структура может быть представлена как каркас, сложенный связанными через общие вершины (атомы O4) и рёбра (O2–O2, O2–O3 и O2–O5) метал-кислородными октаэдрами, образующими зигзагообразные цепочки (Рисунок 37а). Атомы бора образуют с кислородом изолированные треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$, связанные с октаэдрами через общие вершины. Позиции *M1* и *M3*, или *2a* и *4g*, заселены

катионами Fe^{2+} и Mg , $\text{M2 (2d)} - \text{Fe}^{2.5+}$, $\text{M4 (4h)} - \text{Fe}^{3+}$ и Sn^{4+} . Средние длины связей M1-O и M3-O равны $2.13 \text{ \AA}$, $\langle \text{M2-O} \rangle = 2.09 \text{ \AA}$, $\langle \text{M4-O} \rangle = 2.06 \text{ \AA}$. Как видно, средние длины связей между кислородом и катионами смешанной степени окисления и $3+$ короче, чем длины связей между кислородом и железом степени окисления $2+$, поскольку ионный радиус $r_{\text{ион}}$ у октаэдрически координированных атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} составляет 0.78 и $0.64 \text{ \AA}$, соответственно (Shannon, 1976). Средняя длина связи B1-O составляет $1.38 \text{ \AA}$ (Таблица 13). С ростом температуры на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение связей M-O до $0.02 \text{ \AA}$ (Таблица 13). Длины связей B-O практически не изменяются, что согласуется с работами предшественников (Bubnova, Filatov, 2013; Bubnova, Volkov et al., 2017).

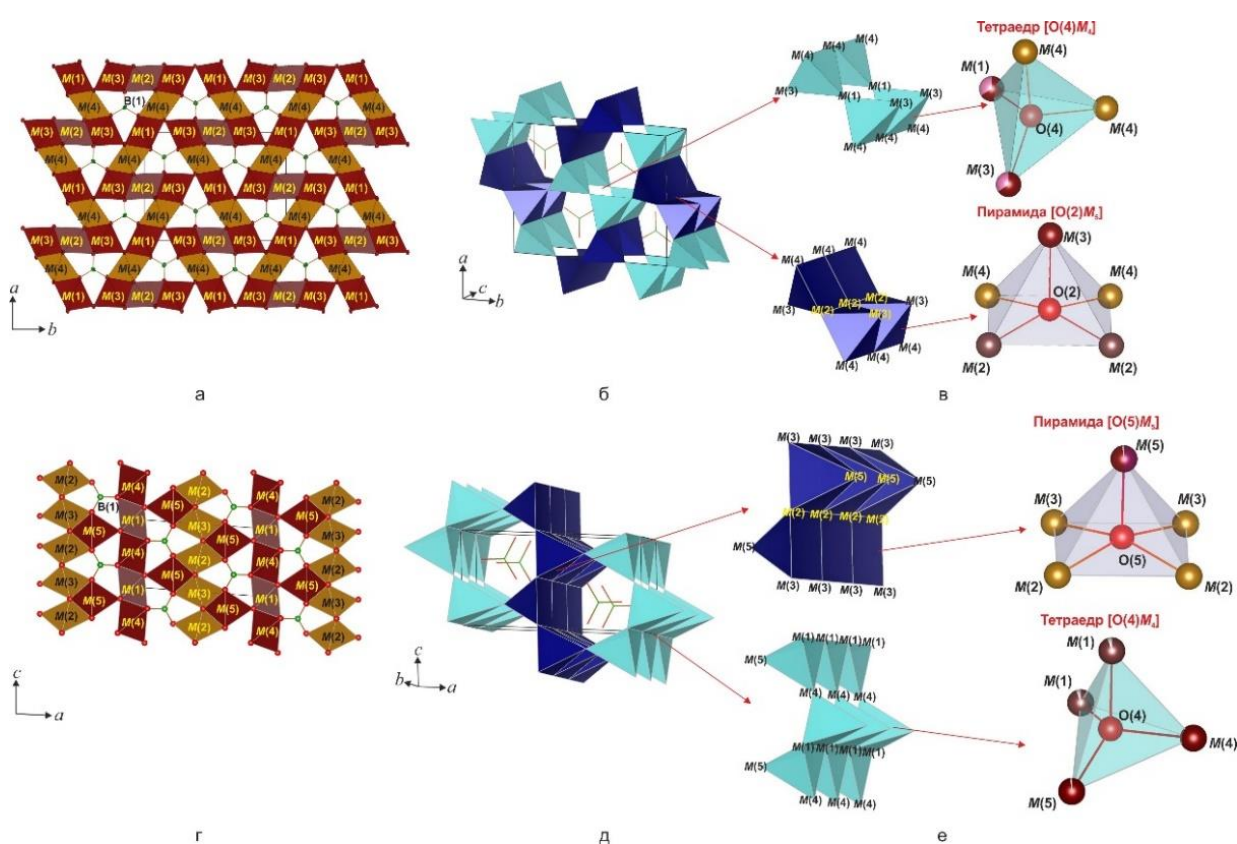


Рисунок 37 – Кристаллические структуры вонсенита (сверху) и халсита (снизу) в катионно- (а, г) и оксоцентрированных полиэдрах (б, в, д, е).

В структуре вонсенита есть два дополнительных независимых атома кислорода, не связанных с атомами бора, поэтому представляется возможным выделить искаженные оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$ и тетрагональные пирамиды $[\text{OM}_5]^{n+}$, образующие двойные цепи, вытянутые вдоль оси c (Рисунок 37б). Двойные цепи, состоящие из связанных по вершинам полиэдров $[\text{OM}_4]^{n+}$, были описаны еще в работе (Кривовичев и др., 1998). Пирамиды $[\text{OM}_5]^{n+}$, связываясь между собой по ребрам, образуют двойные цепи

(Рисунок 37б,в). Между собой оба типа полиэдров сочленяются посредством общих вершин и граней, образуя каркас.

Тетраэдр $[O_4M_4]^{n+}$ сложен катионами $M1$ и $M3$ со степенью окисления $2+$, двумя катионами $M4$ со степенью окисления $2.5+$ и $3+$. Пирамида $[O_2M_5]^{n+}$ сложена двухвалентным катионом $M3$, двумя катионами $M2$ и двумя $M4$ со степенями окисления $2.5+$ и $3+$ (Рисунок 37в). Двухвалентный атом $M3$ является вершиной пирамиды $[O_2M_5]^{n+}$. Тетраэдры соединены между собой по общим вершинам $M1$ и $M4$, а с пирамидами $[OM_5]^{n+}$ – через общие вершины $M3$ и ребра $M4-M4$. Полиэдры $[OM_5]^{n+}$ связаны друг с другом через общие ребра $M2-M2$ и $M2-M4$. Длины связей $O4-M$ в тетраэдрах находятся в диапазоне $1.94-2.02$ Å, средняя длина связи $O4-M$ составляет 1.99 Å. Связи $O2-M$ в пирамидах несколько длиннее, чем в тетраэдрах, и равны 2.08 и 2.09 Å, $\langle O2-M \rangle = 2.09$ Å.

3.2.4.2. Кристаллическая структура халсита

Структура халсита методом рентгеноструктурного анализа не уточнялась, поскольку минерал образует кривые тонкопластинчатые агрегаты, кривизна которых меньше, чем оптическое разрешение бинокля, что делает невозможным отбор пригодного для съемки монокристалла. Таким образом, распределение катионов по позициям в халсите было установлено методом мёссбауэровской спектроскопии (см. п. 3.2.2 и 3.2.3.2), а некоторые структурные параметры уточнены методом Ритвельда по модели (Ямнова и др., 1978) (Таблицы 14–16).

Таблица 14 – Кристаллографические данные для халсита по результатам работы (Ямнова и др., 1978) и настоящей работы.

Минерал	Халсит (Ямнова и др., 1978)	Халсит (наст. работа)
Структурная формула	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn})_3(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$	
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, $P2/m$	
a, b, c (Å)	10.681(5), 3.094(2), 5.433(3)	10.678(1), 3.076(1), 5.464(2)
β (°)	94.15(4)	93.73(2)
V (Å ³)	179.07	179.14(2)
Z	2	
R_p (%)	—	3.78
R_{wp} (%)	7.8	5.63
R_{exp} (%)	6.6	2.81
GOF	—	2.01

Таблица 15 – Координаты атомов и изотропные параметры смещения (Å²) (Ямнова и др., 1978).

Атом	x	y	z	B_{iso}
Fe1	0	0	0	–0.75
Fe2	0	0.5	0.5	1.05
Fe3	0.5	0	0	0.17
Fe4	0.5	0	0.5	0.19
Fe5	0.2751 (4)	0.5	0.2190 (7)	0.83
O1	0.303 (1)	0	0.493 (3)	0.14
O2	0.470 (1)	0.5	0.240 (3)	0.20
O3	0.694 (1)	0	0.051 (3)	0.27
O4	0.890 (1)	0	0.308 (3)	0.17
O5	0.093 (1)	0.5	0.183 (3)	0.51
B1	0.760 (2)	0	0.288 (4)	0.37

Таблица 16 – Избранные длины связей (Å) (Ямнова и др., 1978).

Связь	Длина связи (Å)
Fe1—O5 (×4)	2.05
Fe1—O1 (×2)	2.11
<Fe1—O> ₆	2.07
Fe2—O4 (×4)	2.18
Fe2—O5 (×2)	2.03
<Fe2—O> ₆	2.13
Fe3—O2 (×4)	2.08
Fe3—O3 (×2)	2.09
<Fe3—O> ₆	2.08
Fe4—O2 (×4)	2.08
Fe4—O1 (×2)	2.09
<Fe4—O> ₆	2.08
Fe5—O1 (×2)	2.18
Fe5—O2	2.10
Fe5—O3	2.19
Fe5—O5	1.96
<Fe5—O> ₆	2.13
B1—O1	1.39
B1—O3	1.38
B1—O4	1.38
<B1—O> ₃	1.38

В структуре халсита имеются пять позиций для катионов: позиция *M1*, или *1a*, заселена атомами $\text{Fe}^{2.5+}$, *M2* (*1g*) и *M3* (*1d*) – атомами Fe^{3+} , а *M4* и *M5* (*1f* и *2n*) – магнием и железом степени окисления 2+. Каждый катион окружен шестью атомами кислорода, образуя октаэдры $[\text{MO}_6]^{n-}$. Октаэдры связаны между собой по ребрам, слагая цепи двух типов. Первый тип цепей состоит из октаэдров $[\text{M1O}_6]^{n-}$ и $[\text{M4O}_6]^{n-}$, второй – $[\text{M2O}_6]^{n-}$, $[\text{M3O}_6]^{n-}$ и $[\text{M5O}_6]^{n-}$ (Рисунок 37г). В соответствии с работой (Ямнова и др., 1978), средняя длина связи *M1*–O составляет 2.07 Å, <*M2*–O> и <*M3*–O> равны 2.08 Å, <*M4*–O> и <*M5*–O> = 2.13 Å. Атомы бора образуют с кислородом изолированные треугольники, средняя длина связи *B1*–O составляет 1.38 Å.

В халсите также есть дополнительные атомы кислорода и, соответственно, цепи из оксоцентрированных полиэдров образуют параллельные друг другу чередующиеся слои (Рисунок 37д). Тетраэдры $[\text{O4M}_4]^{n+}$ связаны друг с другом через общие вершины *M4* и ребра *M1*–*M1*. Атомы *O4* окружены двумя двухвалентными катионами и двумя катионами со степенью окисления 2.5+. Длины связи *O4*–*M* в тетраэдрах составляют 1.96–2.06 Å, средняя длина связи *O4*–*M* равна 2.02 Å. Пирамиды $[\text{O5M}_5]^{n+}$ соединяются друг с другом через

общие ребра $M2-M2$, $M3-M3$ и $M2-M3$. Атом $O5$ окружен четырьмя катионами со степенью окисления $3+$ и одним двухвалентным катионом. Связи $O5-M$ в пирамидах $[O5M_5]^{n+}$ находятся в диапазоне от 2.07 до 2.09 Å, $\langle O5-M \rangle = 2.08$ Å. Два типа полиэдров связываются между собой через общие вершины $M5$.

3.2.5. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) вонсенита и халсита

На кривой ДСК вонсенита (Рисунок 38а) можно наблюдать несколько тепловых эффектов. Самый интенсивный эндотермический эффект, соответствующий плавлению образца, находится в диапазоне 1240–1315 °С с максимумом при 1297 °С. Халсит же начинает плавиться примерно при 1230 °С (Рисунок 38б). В диапазоне 245–340 °С на кривой ДСК вонсенита наблюдается слабый экзотермический эффект, соответствующий протеканию замедленного, растянутого во времени процесса окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , которое начинается при температуре около 230 °С, определенной по данным мёссбауэровской спектроскопии (см. п. 3.2.3.1). Такой же эффект наблюдается и для халсита, однако при чуть более высоких температурах (275–425 °С), что согласуется с данными мёссбауэровской спектроскопии (см. п. 3.2.3.2). Далее в образцах происходят эндотермические реакции, связанные с твердофазным разложением с образованием гематита $\alpha-Fe_2O_3$ и варвикита $(Mg,Fe)^{2+}Fe^{3+}(BO_3)O$, как будет показано далее (см. п. 3.2.6). На кривых ТГ наблюдается незначительное увеличение массы примерно на 3 % во всем интервале исследования, что, по-видимому, связано с увеличением содержания количества кислорода в образцах, происходящим в связи с разложением. Незначительные флуктуации на кривой ТГ вонсенита примерно на ± 0.3 % не представляется возможным описать корректно, поскольку эти значения находятся в пределах погрешности чувствительности прибора, составляющей ± 2 % (см. п. 2.2.2).

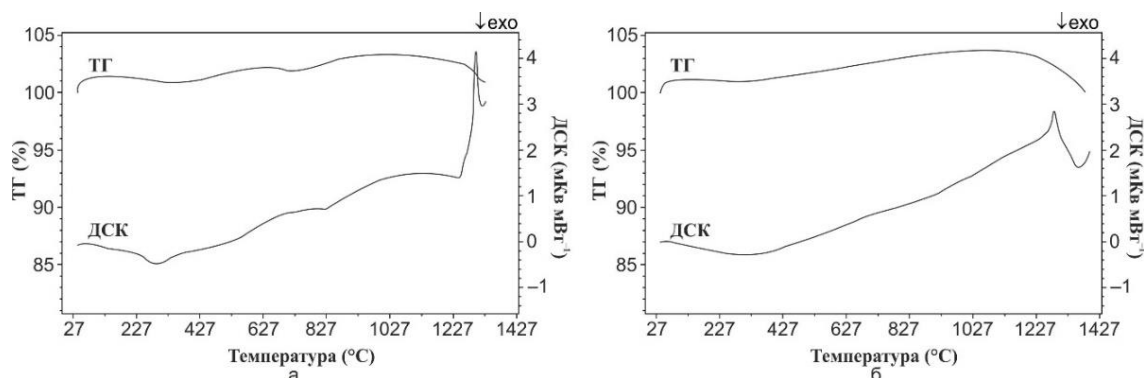


Рисунок 38 – Кривые ТГ и ДСК вонсенита (а) и халсита (б).

3.2.6. Термическое расширение вонсенита и халсита по данным высокотемпературной терморентгенографии

3.2.6.1. Термическое расширение вонсенита

На рентгенограммах можно видеть, что примерно с 340 °С происходит рост интенсивностей пиков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (около 1 вес. %) и, предполагаемо, рентгеноаморфного V_2O_5 (Рисунок 39а, штриховая линия I), но очевидный рост пиков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается на рентгенограммах примерно с 410 °С (Рисунок 39б). Как видно, вонсенит претерпевает твердофазное разложение, вызванное процессом окисления, начинающегося при температуре около 230 °С, как было показано выше. Различия в температурах окисления, определённых методами мёссбауэровской спектроскопии и терморентгенографии, могут быть вызваны разными условиями экспериментов, например, длительностью их проведения, в то же время можно отметить, что данные коррелируют между собой. Примерно при 630 °С происходит рост пиков оксобората варвикита $(\text{Mg,Fe})^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (Рисунок 39а, пунктирная линия II). Пики вонсенита практически полностью исчезают примерно после 730 °С (Рисунок 39а, пунктирная линия III). Изменение фазового состава (в вес. %) с температурой, оцененное методом Ритвельда, приведено на Рисунке 40.

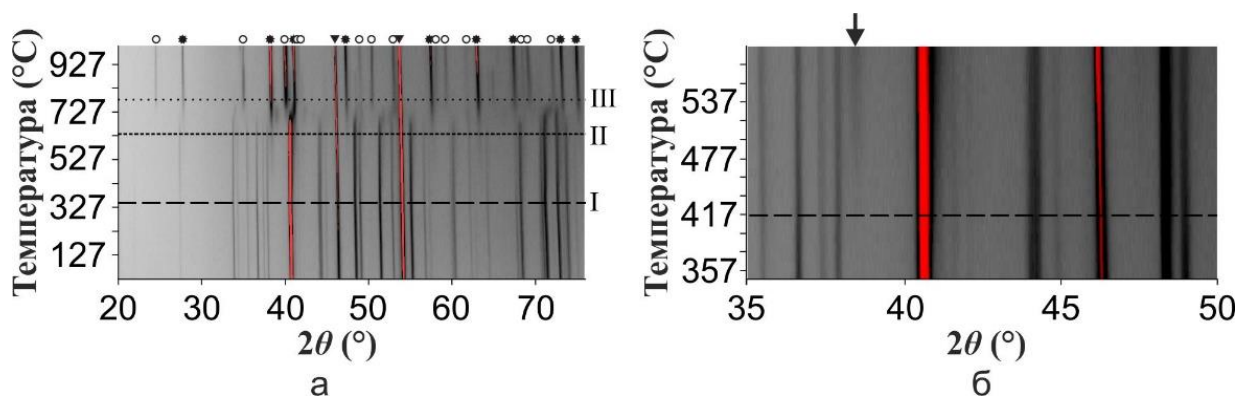


Рисунок 39 – 2D-изображения рентгенограмм вонсенита (пики платины указаны перевернутыми треугольниками, Fe_2O_3 – звёздочками (а) и стрелкой (б), варвикита – полыми кружками, диопсида – черными кружками).

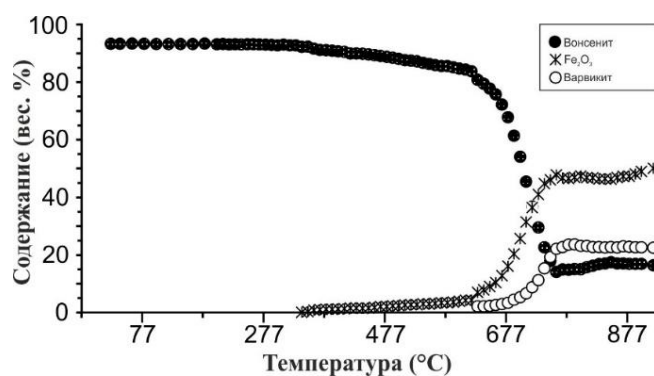


Рисунок 40 – Изменение фазового состава вонсенита с ростом температуры (содержание фаз платины и примесного диопсида изменяются незначительно с ростом температуры, поэтому для наилучшего восприятия рисунка обозначающие эти фазы знаки не приведены).

На Рисунке 41 показаны температурные зависимости параметров ромбической ячейки вонсенита.

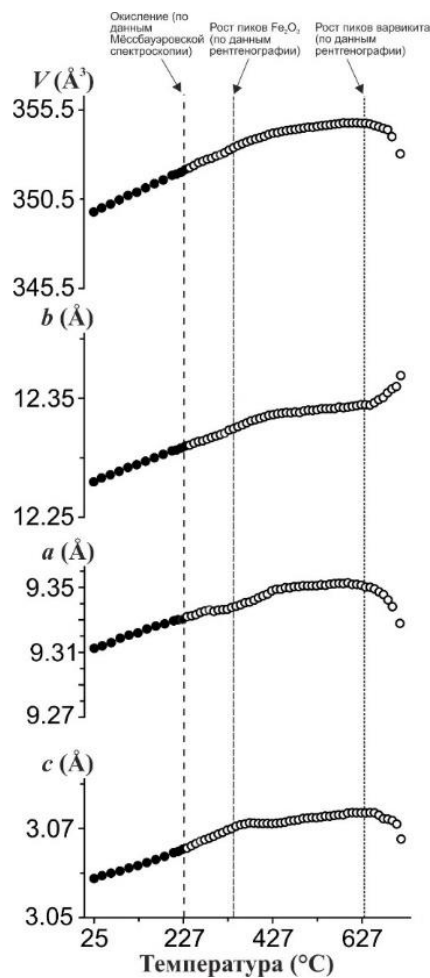


Рисунок 41 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки вонсенита.

Параметры a , b и c , как и объем V были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 25–230 °С (до начала окисления и последующего твердофазного разложения) (Таблица 17). Коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в Таблице 18.

Таблица 17 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки вонсенита.

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$			
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$V(t)$ (Å ³)
Вонсенит	9.3189(3) +	12.2919(6) +	3.0615(1) +	350.68(3) +
	0.000114(5)× t –	0.000162(1)× t –	0.000023(1)× t +	0.0116(4)× t +
	0.00000007(1)× t^2	0.00000008(3)× t^2	0.000000033(4)× t^2	0.000002(1)× t^2

Таблица 18 – Коэффициенты термического расширения и значения анизотропии расширения ($\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$) вонсенита при некоторых температурах.

α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Температура (°C)				
	25	75	100	175	225
α_a	11.91(4)	10.74(2)	10.66(2)	9.59(1)	8.27(3)
α_b	12.81(7)	11.87(3)	11.78(3)	10.93(2)	9.86(5)
α_c	8.32(4)	9.86(2)	10.01(2)	11.39(9)	13.14(3)
α_V	33.1(1)	32.5(5)	32.6(7)	31.9(2)	31.3(8)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	1.5	1.2	1.15	1.2	1.6

Структура вонсенита во всем интервале температур исследования расширяется слабо анизотропно, о чем свидетельствуют значения анизотропии расширения $\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$, близкие к единице (Таблица 18). Зависимости параметров a и b имеют «затухающий» характер (Рисунок 41), обуславливая уменьшение значений коэффициентов термического расширения вдоль данных направлений структуры. Такое расширение вызвано замедленным протеканием окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в позициях M1 и / или M3. Известно, что ионный радиус $r_{\text{ион}}$ координированного шестью атомами кислорода Fe^{2+} меньше, чем у такого же Fe^{3+} (Shannon, 1976), что, в свою очередь, должно привести к уменьшению длин связей M1–O и / или M3–O. Максимальное расширение наблюдается вдоль оси c , т. е. перпендикулярно плоскостям треугольников $[\text{VO}_3]^{3-}$ (Рисунок 42б). Значения объемного коэффициента термического расширения уменьшаются с ростом температуры. Уменьшение значений α_{11} и α_{22} , связанное с окислением, равно как и расширение структуры вдоль оси c , обусловленное определённой ориентировкой в пространстве треугольников

$[\text{VO}_3]^{3-}$, суммарно ведут к слабой степени анизотропии термического расширения. Двойные цепи, сложенные оксоцентрированными полиэдрами $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$ располагаются практически перпендикулярно друг другу, так же обуславливая слабую анизотропию расширения (Рисунок 42в).

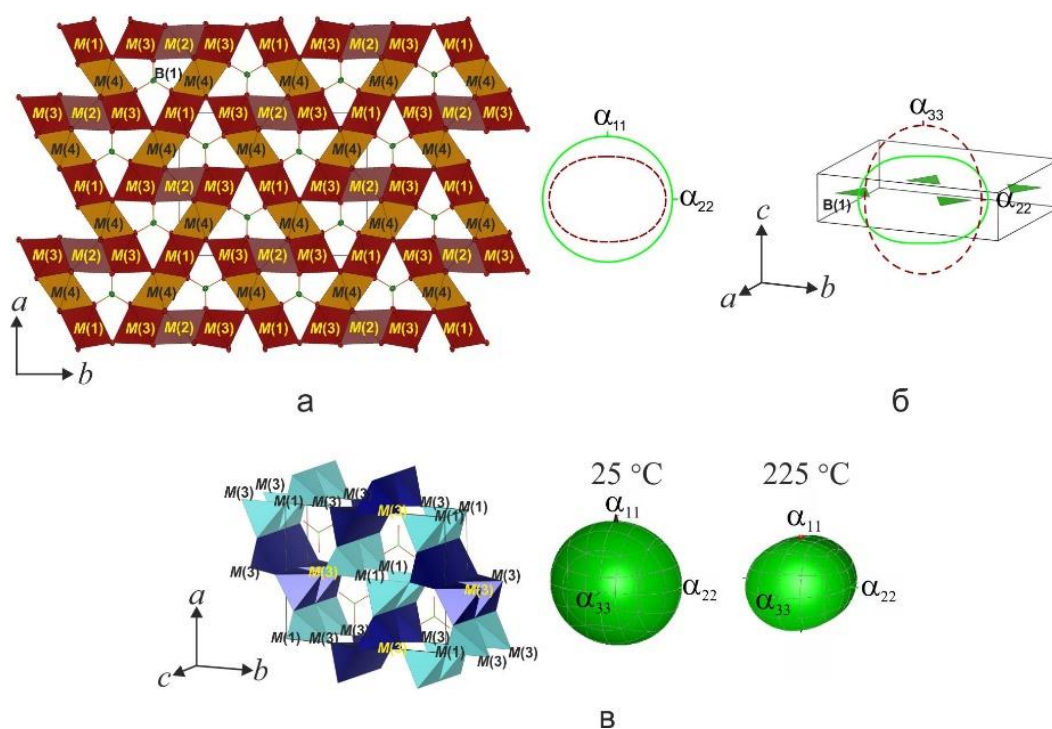


Рисунок 42 – Кристаллическая структура вонсенита в катионо- (а, б) и оксоцентрированных (в) полиэдрах и фигуры коэффициентов термического расширения (25 °C – сплошная зеленая линия, 225 °C – штриховая бордовая линия).

3.2.6.2. Термическое расширение халсита

Твердофазное разложение халсита начинается примерно с 350 °C. Сначала образуется фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (линия I на Рисунке 43), затем примерно с 460 °C начинают появляться и расти в интенсивностях пики варвикита (линия II на Рисунке 43). Пики халсита практически полностью исчезают после 730 °C (линия III на Рисунке 43). Изменение фазового состава халсита с температурой, оценённое методом Ритвельда, показано на Рисунке 44. В то же время следует отметить, что максимальное количество фазы варвикита, образующегося при разложении халсита, примерно в 4 раза меньше (около 5 вес. %), чем после разложения вонсенита (около 20 вес. %), что, как было показано в работе (Takeuchi et

al., 1950), вероятно, связано с большими структурной близостью и преемственностью между варвикитом и вонсенитом, нежели варвикитом и халситом.

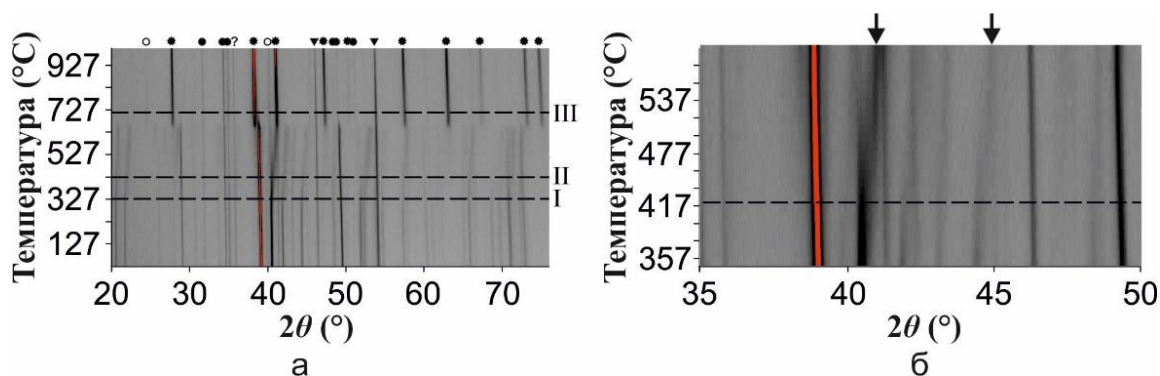


Рисунок 43 – 2D-изображения рентгенограмм халсита (пики платины указаны перевернутыми треугольникам, Fe_2O_3 – звёздочками (а) и стрелочками (б), варвикита – полыми кружками, диопсида – черными кружками).

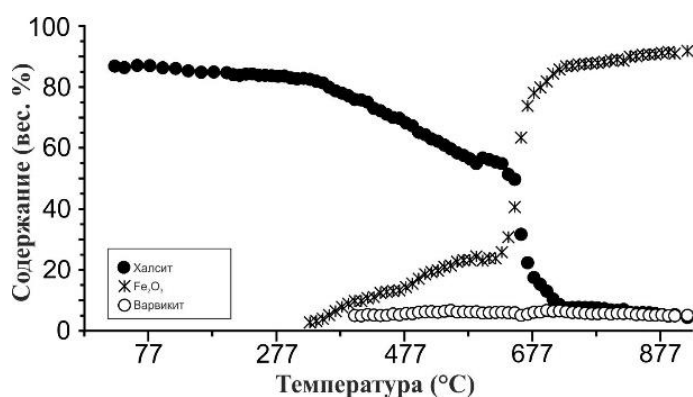


Рисунок 44 – Изменение фазового состава халсита с ростом температуры (содержание фаз платины и примесного диопсида изменяются незначительно с ростом температуры, поэтому для наилучшего восприятия рисунка обозначающие эти фазы знаки не представлены).

Температурные зависимости параметров моноклинной ячейки, как и объем и угол β (Рисунок 45), были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 25–330 °C (до начала окисления и последующего твердофазного разложения) (Таблица 19). Главные значения тензора термического расширения при некоторых температурах приведены в Таблице 20.

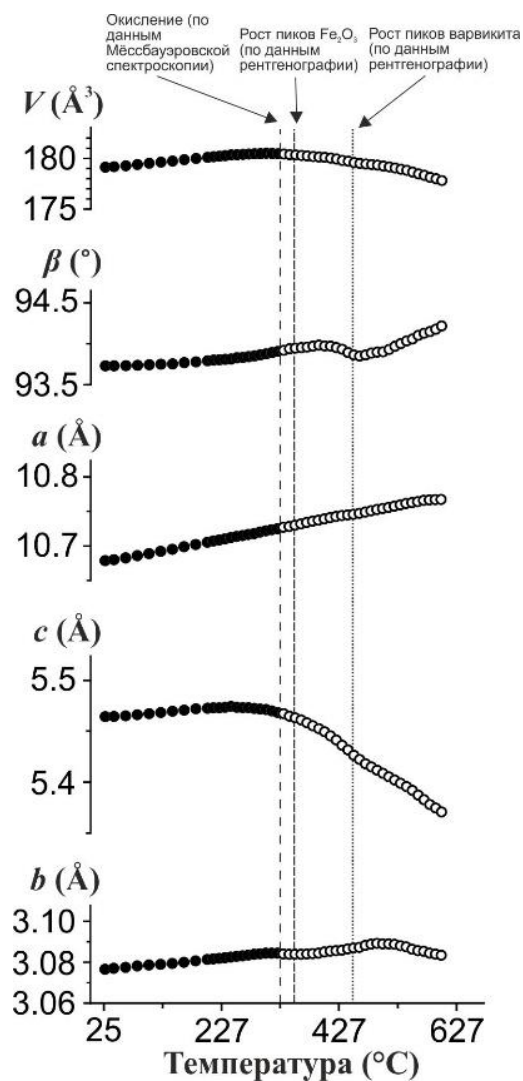


Рисунок 45 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки халсита.

Таблица 19 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки халсита.

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$				
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$\beta(t)$ (°)	$V(t)$ (Å ³)
Халсит	$10.6744(2) + 0.000139(3) \times t + 0.00000009(2) \times t^2$	$3.0763(1) + 0.000021(1) \times t + 0.000000023(4) \times t^2$	$5.4607(6) + 0.000091(9) \times t - 0.00000017(3) \times t^2$	$93.732(2) - 0.079(2) \times t + 1.79(8) \times t^2$	$178.93(2) + 0.0066(3) \times t - 0.000003(1) \times t^2$

Таблица 20 – Главные значения тензора термического расширения халсита при некоторых температурах.

α ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Температура ($^{\circ}\text{C}$)				
	25	50	75	225	325
α_{11}^*	14.80(7)	14.33(6)	14.57(5)	17.63(6)	19.11(2)
$\alpha_b = \alpha_{22}$	7.45(4)	7.75(3)	8.06(3)	10.51(4)	11.56(8)
α_{33}^*	12.29(6)	12.57(5)	11.14(4)	–1.39(5)	–6.93(5)
$\mu_{c3} = \angle(\alpha_{33}, c)$ ($^{\circ}$)	82.2	45.2	32.6	23.6	23.1
α_{β}	0.31(2)	1.07(2)	1.84(2)	7.96(1)	10.63(2)
α_{γ}	35.5(2)	34.7(2)	33.8(1)	26.7(1)	23.6(2)

* α_{11} и α_{33} – наибольший и наименьший коэффициенты термического расширения в моноклинных кристаллах

Подобная аппроксимация параметров ячейки также позволила выявить резкое изменение КТР вблизи критической температуры $T_c \approx 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, установленной методом мёссбауэровской спектроскопии (см. п. 3.2.3.2) (Рисунок 46), связанное с тем, что на параметрах ячейки a , c и угла β в пределах $75\text{--}85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ обнаруживается минимум их значений. В целом, такое изменение КТР имеет общие черты с описанным для FeVO_3 и Fe_3VO_6 , хотя и менее ярко проявлено, вероятно, поскольку в халсите происходит частичное магнитное упорядочение, а именно – в двух позициях из пяти (см. п. 3.2.3.2). Обработка данных повторного терморентгенографического эксперимента подтвердила подобное изменение коэффициентов.

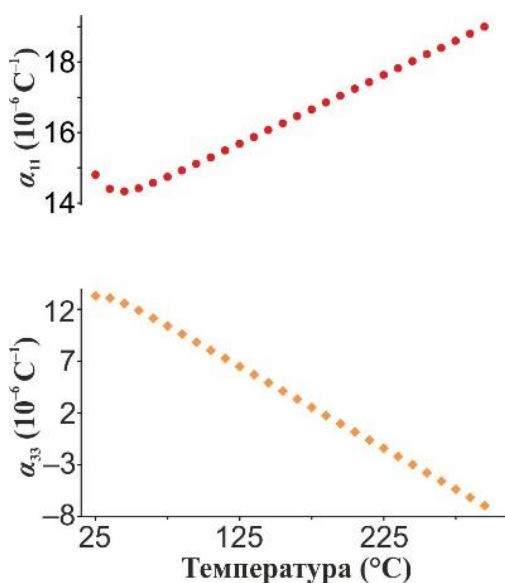


Рисунок 46 – Температурные зависимости некоторых коэффициентов термического расширения халсита.

Структура халсита расширяется резко анизотропно (Таблица 20). По-видимому, как и в вонсените колебания борокислородных группировок не вносят существенный вклад в расширение халсита. Однако, резкая анизотропия термического расширения халсита может быть описана в рамках теории сдвиговых деформаций моноклинных и триклинных кристаллов (Филатов, 2011; Bubnova, Filatov, 2013), в соответствии с которой в случае если изменяется угол β , максимальное расширение моноклинных соединений должно наблюдаться вдоль одной из диагоналей параллелограмма ac . В структуре халсита, с ростом угла β максимальное расширение при 325 °С наблюдается в направлении, близком к длинной диагонали параллелограмма ($\alpha_{11} = 19.11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (Рисунок 47а). Также в халсите с ростом температуры вдоль оси c наблюдается и отрицательное расширение (сжатие) ($\alpha_{33} = -6.93 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), которое, вероятно, вызвано окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} , происходящим в позициях $M1$, $M4$ и / или $M5$. Слои, сложенные оксоцентрированными полиэдрами $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$, чередуясь друг с другом, обуславливают и высокую степень анизотропии расширения в направлении, перпендикулярном этим слоям (Рисунок 47б).

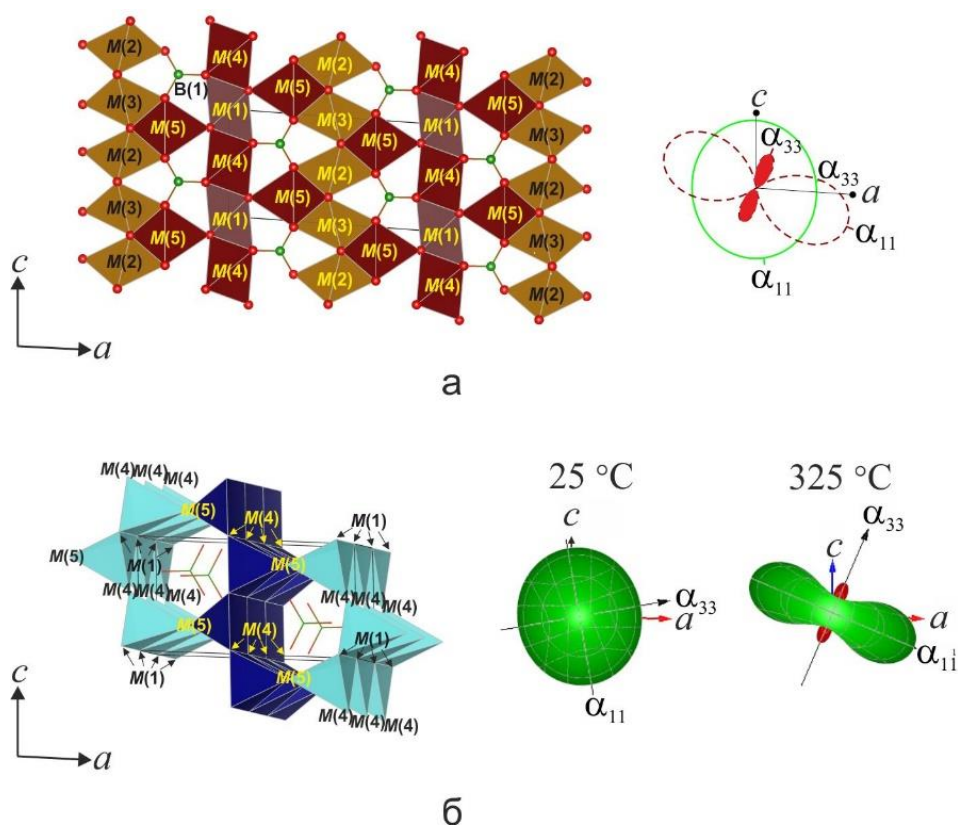


Рисунок 47 – Кристаллическая структура халсита в катионо- (а) и оксоцентрированных (б) полиэдрах и фигуры коэффициентов термического расширения (25 °С – сплошная зеленая линия, 325 °С – штриховая бордовая линия).

3.2.7. Заключение

В рамках выполнения настоящей работы были исследованы химический состав, кристаллическая структура и термическое поведение Fe(II,III)-содержащих оксоборатов, ромбического вонсенита $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)_2$ и моноклинного халсита $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)_2$. Структуры были описаны как с позиций кристаллохимии неорганических соединений с катионо-, так и с оксоцентрированными полиэдрами, а именно – описаны тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$ и тетрагональные пирамиды $[\text{OM}_5]^{n+}$, слагающие каркасы структур. Степень окисления и распределение по позициям таких катионов, как железо и олово, были установлены методом мёссбауэровской спектроскопии в широком интервале температур и сопоставлены с данными методов рентгеновской дифракции и энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа. Температуры окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в вонсените и халсите определены, они составляют 230 и 330 °С, соответственно. Из-за меньшего размера иона Fe^{3+} этот процесс приводит к уменьшению объема ячейки и замедлению объемного термического расширения, а также последующему твердофазному разложению с образованием гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и варвикита $(\text{Mg,Fe})^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$. Впервые в халсите было обнаружено частичное магнитное упорядочение с критической температурой около 110 °С, вблизи которой обнаруживается необычное изменение и коэффициентов термического расширения. Для обоих боратов рассчитаны коэффициенты термического расширения, включая главные значения тензора (до температур начала окисления и последующего разложения). Значения коэффициентов объемного термического расширения для обоих минералов практически одинаковы при комнатной температуре и уменьшаются с повышением температуры вследствие окисления железа.

Анизотропия расширения впервые рассмотрена со стороны вклада оксоцентрированных полиэдров, которые образуют различные последовательности двойных цепей и слоев в структурах боратов. В структуре вонсенита двойные цепи, сложенные полиэдрами $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$, расположены практически перпендикулярно друг другу, обуславливая слабую степень анизотропии расширения. В халсите слои из полиэдров $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$ чередуются друг с другом, обуславливая высокую степень анизотропии расширения в направлении, практически перпендикулярном этим слоям. Максимальное расширение в халсите происходит вдоль направления, близкого к длинной

диагонали параллелограмма ac , что согласуется с теорией сдвиговых деформаций моноклинных кристаллов.

Глава 4. Поиск, синтез, кристаллическая структура, термические и оптические свойства боратов системы BaO–Lu₂O₃–B₂O₃

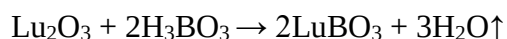
В настоящей главе приводятся данные по синтезу и допированию, исследованиям кристаллической структуры, термических и оптических свойств синтетических барий- и / или лутеций-содержащих боратов, кристаллизующихся в оксидной системе BaO–Lu₂O₃–B₂O₃. В этой системе обнаружены и охарактеризованы два новых бората Lu₅Ba₆B₉O₂₇ (новый структурный тип) и Lu₂Ba₃B₆O₁₅, определена структура незакаливаемого полиморфа ВТ-LuBO₃ (при 1100 °С). Получены новые люминофоры (Lu_{1-x}Eu_x)₂Ba₃B₆O₁₅ ($x = 0.01–0.375$).

4.1. Система Lu₂O₃–B₂O₃

4.1.1. Синтез полиморфных модификаций LuBO₃

Подробные данные об исходных реактивах, массах навесок, используемом оборудовании приводятся в п. 2.1.1. В данном разделе основное внимание уделяется методике получения образцов данных составов.

Реактивы Lu₂O₃ и Н₃ВО₃ брались в соответствии со стехиометрией Lu₂O₃ к B₂O₃ как 1 : 1. Уравнение химической реакции выглядит следующим образом:



Температуры для синтеза поликристаллических образцов указанного состава варьировались с целью получения различных полиморфных модификаций. Запрессованные таблетки данного состава помещались в платиновые тигли, после чего подвергались термообработке. Так, α -LuBO₃ был получен при 800 и 1450 °С со временем выдержки при максимальной температуре 30 часов, β -LuBO₃ – 1300 °С / 30 часов.

По результатам рентгенофазового анализа и последующей обработки рентгенограмм методом Ритвельда, пробы содержали в своем фазовом составе искомые фазы LuBO₃ и примесную фазу Lu₂O₃ (от 2 до 8 вес. %). Рентгенограммы синтезированных образцов приведены на Рисунке 48. Следует отметить, что с увеличением температуры обжига, количество примесной фазы становится меньше, что логично.

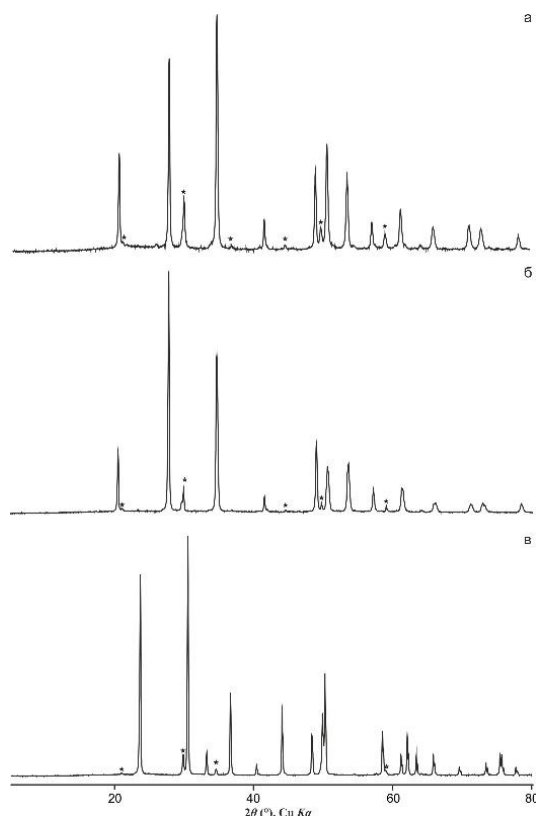


Рисунок 48 – Рентгенограммы синтезированных образцов состава LuBO_3 (а и б – $\pi\text{-LuBO}_3$, синтезированный при 800 и 1450 °С, соответственно, в – $\beta\text{-LuBO}_3$, звездочками указана примесная фаза Lu_2O_3).

4.1.2. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) полиморфных модификаций LuBO_3

Из Рисунка 49 (кривые ТГ) можно увидеть, что образцы π - и $\beta\text{-LuBO}_3$ не претерпевают значительного изменения массы во всем интервале температур исследования, кроме резкого возрастания массы примерно на 1 % в диапазоне 100–150 °С, связанного с происходящей во время эксперимента конвекцией, приводящей к увеличению массы образца в этом диапазоне температур и относящуюся к приборной погрешности. Из Рисунка 49а видно, что $\beta\text{-LuBO}_3$ не претерпевает фазовых переходов с ростом температуры, однако при охлаждении наблюдается экзотермический эффект, берущий начало при 570 °С и с минимумом при 554 °С, соответствующий началу кристаллизации $\pi\text{-LuBO}_3$, что согласуется с работой (Wu, Ding et al., 2011).

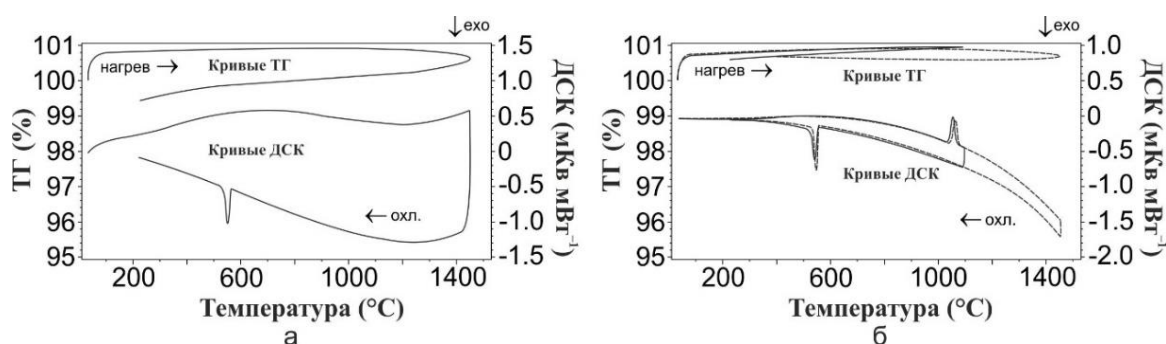


Рисунок 49 – Кривые ТГ и ДСК β - (а) и π - LuVO_3 (б).

Термический анализ π - LuVO_3 проводился непрерывно в два прохода, используя один и тот же образец. Сначала таблетка нагревалась до 1100 °С и охлаждалась до 40 °С, после чего была нагрета снова до 1450 °С и затем охлаждена (Рисунок 49б, сплошная и штриховая линии). В обоих случаях был обнаружен термический гистерезис, составляющий примерно 500 °С, ранее обнаруженный и в $(\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08})\text{VO}_3$ (Lin et al., 2004). Данный гистерезис связан с быстро протекающим и обратимым фазовым переходом первого рода $\pi \leftrightarrow \text{VT-LuVO}_3$, начинающимся при 1020 °С с максимумом при 1070 °С, и с температурой обратного перехода около 569 °С.

4.1.3. Высокотемпературная рамановская спектроскопия

Как было сказано в п. 1.3, кристаллическая структура незакаливаемого полиморфа VT-LuVO_3 не была известна до сих пор. Для выбора наиболее подходящей модели предварительно требовалось проведение эксперимента, позволяющего по значениям полос колебаний различить конкретные борокислородные группировки, в т. ч. и при повышенных температурах, что представляется возможным осуществить, используя метод высокотемпературной рамановской спектроскопии.

На спектре кальцитоподобного β - LuVO_3 наблюдаются полосы, характерные для треугольников $[\text{VO}_3]^{3-}$, на спектрах π - LuVO_3 , синтезированного при 800 и 1450 °С, наблюдаются только полосы, характерные для тетраэдров $[\text{VO}_4]^{5-}$ (Рисунок 50а).

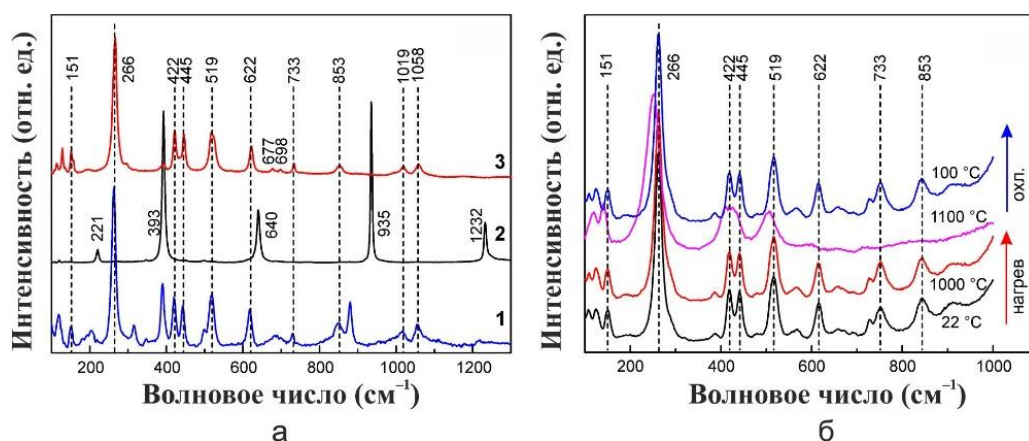


Рисунок 50 – Рамановские спектры образцов LuBO_3 , снятые при комнатной температуре (1 и 3 – $\pi\text{-LuBO}_3$, синтезированного при 800 и 1450 °C, 2 – $\beta\text{-LuBO}_3$) (а), и спектры образца $\pi\text{-LuBO}_3$, снятые при 22, 100, 1000 и 1100 °C (б).

Рамановские пики приведены в Таблице 21. Следует отметить, что $\pi\text{-LuBO}_3$, полученный от 800 °C, содержит больше полос (347, 392 и 498 см^{-1}), соответствующих примесной Lu_2O_3 , что отмечалось в п. 4.1.1.

Таблица 21 – Рамановские пики LuBO_3 .

Структурная единица	Рамановские пики (см^{-1})		
	$\pi\text{-LuBO}_3$ (800 °C)	$\beta\text{-LuBO}_3$	$\pi\text{-LuBO}_3$ (1450 °C)
$[\text{BO}_3]^{3-}$		221, 393, 640, 935, 1232	
$[\text{BO}_4]^{5-}$	151, 266, 315, 422, 445, 519, 622, 677, 698, 733, 853, 880, 1019, 1058		151, 266, 422, 445, 519, 622, 677, 698, 733, 853, 1019, 1058
Lu_2O_3	347, 392, 498		392

На Рисунке 50б представлены спектры $\pi\text{-LuBO}_3$, снятые при 22, 1000, 1100 °C (нагрев) и при 100 °C (охлаждение). Все пики характерны для борокислородных тетраэдров, при этом с повышением температуры исчезают пики, характерные для симметричных колебаний, что может быть вызвано сильной степенью искажения тетраэдров при повышении температуры. Данный процесс является обратимым при последующем охлаждении, что согласуется с данными термического анализа (см. п. 4.1.2) и терморентгенографии (см. п. 4.1.5).

4.1.4. Уточнение кристаллической структуры незакаливаемой фазы ВТ-LuVO₃ методом Ритвельда (при 1100 °С)

Установив, что в структуре ВТ-LuVO₃ имеются только тетраэдры [VO₄]⁵⁻, была выбрана модель для последующего уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда бората ErVO₃ (Pitscheider, Kaindl et al., 2011). Кристаллографические данные приведены в Таблице 22. Для всех атомов были уточнены координаты *x*, *y* и *z*, кроме находящегося в частной позиции Lu1 (Таблицы 23 и 24). Изотропные параметры смещения *B*_{iso} использовались для всех атомов, бор и кислород были зафиксированы. Уточненные длины связей приведены в Таблице 24.

Таблица 22 – Кристаллографические данные для ВТ-LuVO₃.

Фаза	ВТ-LuVO ₃
Температура (°С)	1100
Сингония, пр.гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i> , 12
Параметры ячейки, <i>a</i> (Å)	12.0563(3)
<i>b</i> (Å)	6.9997(2)
<i>c</i> (Å)	9.1989(2)
<i>β</i> (°)	115.39(1)
Объем ячейки (Å ³)	701.28(3)
Плотность (г см ⁻³)	6.64
Излучение	Cu Kα
Диапазон 2θ (°)	10–103
Количество рефлексов	545
<i>R</i> _p	2.90
<i>R</i> _{wp}	4.23
<i>R</i> _{exp}	1.58
<i>R</i> _w	2.35
GOF	2.67
Примесь, вес. %	2 (Lu ₂ O ₃)

Таблица 23 – Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) для
BT-LuBO₃.

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	B_{iso} ($\text{\AA}^2$)
Lu1	4c	0.25	0.25	0	2.34(8)
Lu2	8f	0.0902(2)	0.2682(2)	0.4987(4)	2.34(8)
B1	8f	0.115(4)	0.039(8)	0.239(6)	4.8(2)
B2	4e	0	0.699(10)	0.25	4.8(2)
O1	8f	0.112(2)	0.061(3)	0.086(3)	4.8(2)
O2	8f	0.217(3)	0.100(3)	0.374(4)	4.8(2)
O3	8f	0.043(2)	0.573(3)	0.378(2)	4.8(2)
O4	8f	0.379(2)	0.304(4)	0.250(3)	4.8(2)
O5	4e	0	0.154(5)	0.25	4.8(2)

Таблица 24 – Сопоставление длин связей ($\text{\AA}$) и углов ($^\circ$) π -LuBO₃ (Zhang, Jin et al., 2015) и
BT-LuBO₃.

Фаза	π -LuBO ₃ (при 20 °C)	BT-LuBO ₃ (при 1100 °C)	
Связь	Длина связи ($\text{\AA}$)	Длина связи ($\text{\AA}$)	Δd ($\text{\AA}$)
Lu1–O1 (2×)	2.209(5)	2.50(3)	0.291
Lu1–O4 (2×)	2.318(7)	2.19(3)	–0.128
Lu1–O3 (2×)	2.396(5)	2.57(3)	0.174
Lu1–O2 (2×)	2.417(8)	2.67(3)	0.253
<Lu1–O> ₈	<2.33> ₈	<2.48> ₈	
Lu2–O3	2.199(8)	2.36(3)	0.161
Lu2–O2	2.209(5)	2.30(4)	0.091
Lu2–O4	2.295(1)	2.24(3)	–0.055
Lu2–O5	2.306(8)	2.218(13)	–0.088
Lu2–O1	2.409(9)	2.42(3)	0.011
Lu2–O3	2.410(7)	2.58(3)	0.170
Lu2–O1	2.420(5)	2.65(3) $\text{\AA}$	0.230
Lu2–O2	2.421(7)	2.56(4) $\text{\AA}$	0.139
<Lu2–O> ₈	<2.33> ₈	<2.41> ₈	
B1–O2	1.444(5)	1.39(5)	–0.054
B1–O1	1.447(7)	1.40(7)	–0.047
B1–O5	1.504(5)	1.64(5)	0.136
B1–O4	1.505(7)	1.65(7)	0.145
<B1–O> ₄	<1.47> ₄	<1.52> ₄	
B2–O3 (2×)	1.431(6)	1.38(5)	–0.051
B2–O4 (2×)	1.511(5)	1.63(5)	0.119
<B2–O> ₄	<1.47> ₄	<1.51> ₄	
	Углы ($^\circ$)	Углы ($^\circ$)	
B1–O4–B2	129.7(4)	116(3)	
B2–O4–B1	129.7(4)	116(3)	
B1–O5–B1	129.2(5)	121(5)	

В структуре ВТ-LuVO₃ имеются две позиции атомов бора, окруженных четырьмя атомами кислорода, образующими сильно искаженные тетраэдры [BO₄]⁵⁻. В сопоставлении со структурой π-LuVO₃, в каждом из тетраэдров имеются по две удлиненных и укороченных связи В–О (Таблица 24). Средняя длина связи В–О равна 1.51 Å. Атомы Lu³⁺ занимают две позиции, Lu1 и Lu2, средняя длина связи Lu1–О составляет 2.48 Å, <Lu2–О> = 2.41 Å. Атомы лутеция образуют с кислородом искаженные полиэдры [LuO₈]¹³⁻, связанные друг с другом через общие рёбра, образуя бесконечные цепочки, располагающиеся вдоль оси *a* (Рисунок 51а). Тетраэдры [BO₄]⁵⁻ связаны между собой по общим вершинам, образуя группы [B₃O₉]⁹⁻ (Рисунок 51б), которые связаны с лутеций-кислородными полиэдрами через общие ребра.

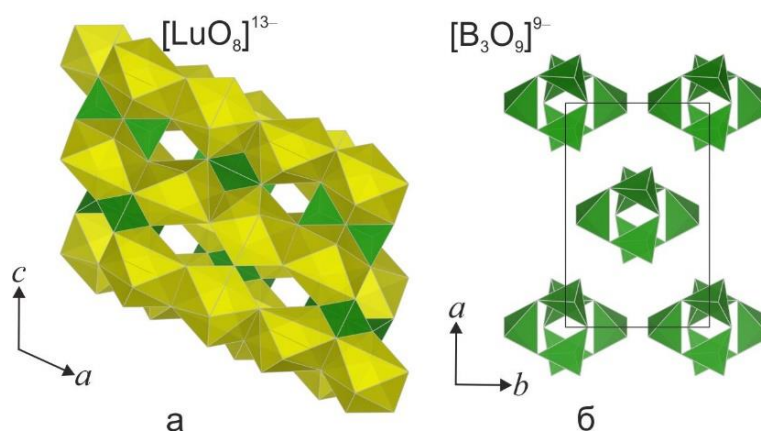


Рисунок 51 – Кристаллическая структура ВТ-LuVO₃ в проекции на плоскости *ac* (а) и *ab* (б).

4.1.5. Термическое поведение β-, π- и ВТ-LuVO₃ по данным высокотемпературной терморентгенографии

4.1.5.1. Термическое расширение β-LuVO₃

Кальцитоподобный β-LuVO₃ с ростом температуры не испытывает фазовых превращений в интервале температур 25–1200 °С, как было показано и методом термического анализа (см. п. 4.1.2). На Рисунке 52 изображены температурные зависимости параметров ячейки, из которых видно, что параметр *c* изменяется резко, а параметр *a* – менее резко, что говорит о высокой степени анизотропии теплового расширения данного бората, характерной для соединений структурного типа кальцита.

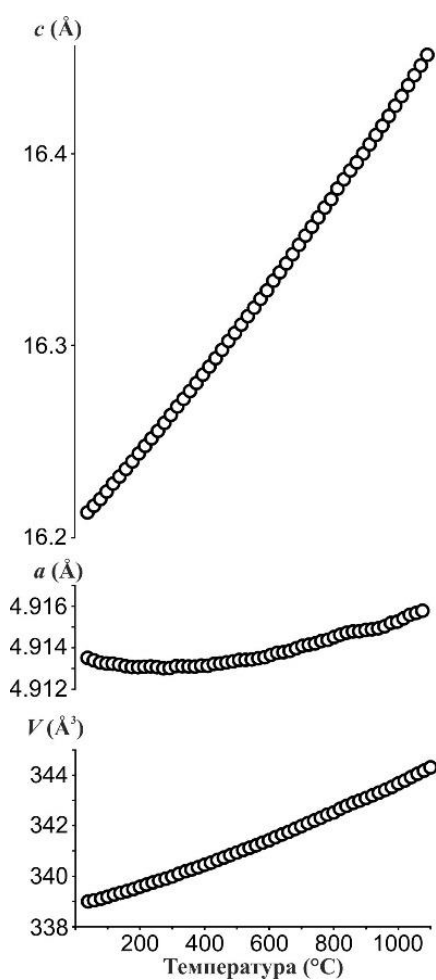


Рисунок 52 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки β -LuBO₃.

Параметры и объем ячейки были аппроксимированы полиномами второй степени во всем интервале температур исследования (Таблица 25), рассчитанные коэффициенты термического расширения приведены в Таблице 26.

Таблица 25 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки β -LuBO₃.

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$		
	$a(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$V(t)$ (Å ³)
β -LuBO ₃	4.9133(4) –	16.2051(1) +	338.79(1) +
	0.0000019(2)× t +	0.0001869(2)× t +	0.0036(3)× t +
	0.0000000039(1)× t^2	0.000000034(6)× t^2	0.00000125(3)× t^2

Таблица 26 – Коэффициенты термического расширения β -LuVO₃ при некоторых температурах.

α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура ($^\circ\text{C}$)			
	25	200	600	900
$\alpha_a = \alpha_b$	−0.33(3)	−0.08(2)	0.56(9)	1.03(2)
α_c	11.69(4)	12.34(3)	13.95(1)	15.13(3)
α_V	11.11(1)	12.19(6)	14.92(3)	17.21(7)

Структура β -LuVO₃ состоит из плоских треугольников $[\text{VO}_3]^{3-}$ и октаэдров $[\text{LuO}_6]^{9-}$. Максимальное расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 11.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), т. е. перпендикулярно плоскостям треугольников (Рисунок 53). Слабое сжатие наблюдается в плоскости ab ($\alpha_a = -0.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), в которой расположены треугольники, и сохраняется примерно до $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

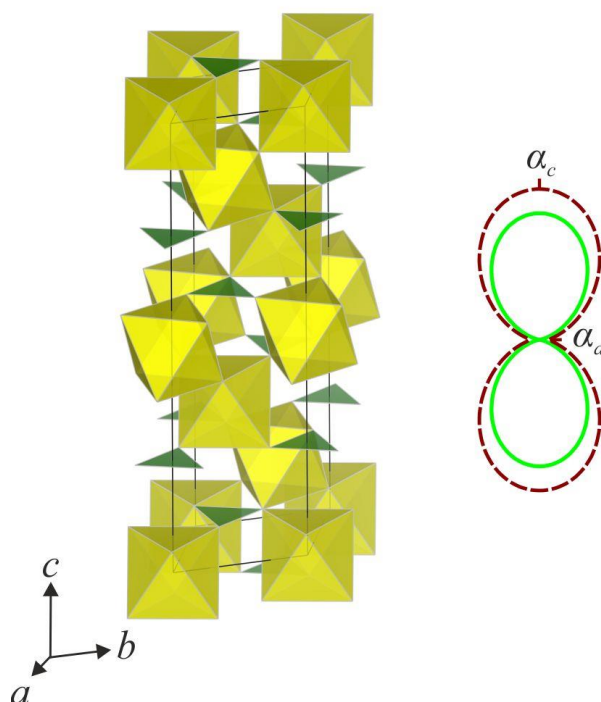


Рисунок 53 – Кристаллическая структура β -LuVO₃ в проекции на плоскость bc и фигуры коэффициентов термического расширения ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ – сплошная зеленая линия, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ – штриховая бордовая линия).

4.1.5.2. Фазовый переход π - $\leftrightarrow$ ВТ-LuVO₃ и термическое расширение этих полиморфных модификаций

Фазовый переход π - $\leftrightarrow$ ВТ-LuVO₃. Терморентгенографический эксперимент проводился в режимах нагрева и последующего охлаждения. С ростом температуры необратимо увеличилось количество примесной фазы Lu₂O₃ с 2 до 7 вес. % (показана стрелочками на Рисунке 54). Примерно с 1020 °С рентгенограммы начинали изменяться – появлялись пики фазы ВТ-LuVO₃, полностью фазовый переход завершается при 1100 °С. При последующем охлаждении пики ВТ-LuVO₃ начинают уменьшаться в своих интенсивностях и полностью исчезают около 550 °С.

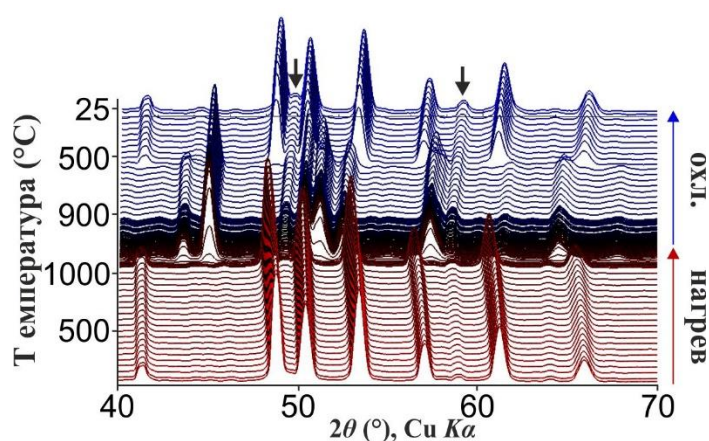


Рисунок 54 – Изображение рентгенограмм LuVO₃ (Lu₂O₃ показан стрелочками).

Обратимость этого фазового перехода подтверждается данными термического анализа (Рисунок 49), высокотемпературной рамановской спектроскопии (Рисунок 50) и терморентгенографии (Рисунок 54). Учитывая то, что π -LuVO₃ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. C2/c (Zhang, Jin et al., 2015), как и ВТ-LuVO₃ (см. п. 4.1.4), фазовый переход π - $\leftrightarrow$ ВТ-LuVO₃ является изосимметричным, поскольку изменения сингонии и пространственной группы не происходит. Сравнивая обе структуры между собой, можно, в первую очередь, отметить сильную степень искажения тетраэдров [VO₄]⁵⁻ в ВТ-фазе (Таблица 24). Мостиковые связи В1–О4, В1–О5 и В2–О4 удлиняются примерно на 0.13 Å, в то время как апикальные связи В–О становятся меньше примерно на 0.05 Å. Внутренние углы В–О–В в ВТ-фазе уменьшаются. Следует отметить и сильную степень искажения полиэдров [LuO₈]¹³⁻. Наибольшее число удлинённых связей располагаются практически параллельно осям *a* и *b*, в свою очередь, наибольшее число сжатых связей – параллельно оси *c*, что обуславливает увеличение и уменьшение соответствующих

параметров ячейки. В процессе охлаждения ВТ-фаза быстро и обратимо переходит в π - LuVO_3 .

В работе (Levin et al., 1961) методом отжига и закалки было установлено, что длительная термообработка π - LuVO_3 при 1300°C приводит к заторможенному обратимому фазовому переходу в β - LuVO_3 . Эксперименты, выполненные в рамках настоящей работы, показали, что данный фазовый переход может происходить и при температуре 1100°C . В работе (Wu et al., 2011) был проведен терморентгенографический эксперимент на образце π - LuVO_3 в режиме быстрого нагрева и с большим шагом по температуре, где было показано, что при 1200°C π - LuVO_3 переходит в ВТ-фазу, стабильную до 1450°C , других фазовых переходов обнаружено не было, в частности, перехода в β -фазу, что, вероятно, может быть связано с малой суммарной длительностью эксперимента. Обобщая все данные, можно заключить, что фаза ВТ- LuVO_3 может являться стабильной промежуточной в процессе заторможенного обратимого фазового перехода $\pi \leftrightarrow \beta$ - LuVO_3 , а последовательность фазовых переходов может быть описана как следующая: $\pi \leftrightarrow \text{ВТ} \leftrightarrow \beta$. Фазовый переход ВТ- $\leftrightarrow \beta$ - LuVO_3 может произойти в связи с дальнейшим удлинением длин связей между бором и мостиковым кислородом в кольцах $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$, что, в итоге, должно привести к разрыву этих связей с последующим образованием изолированных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$, как в структуре β - LuVO_3 . Схожим образом за счет разрыва связей может произойти и образование октаэдров $[\text{LuO}_6]^{9-}$. Также примечателен тот факт, что значения угла β стремятся к 120° с ростом температуры (Рисунок 55). Перечисленное позволяет предположить, что ВТ- LuVO_3 может являться промежуточной фазой в процессе перехода $\pi \leftrightarrow \beta$ - LuVO_3 .

Термическое расширение π - и ВТ- LuVO_3 . Такие параметры ячейки π - LuVO_3 , как a , b и c , как и объем ячейки V и угол β были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 20 – 1000°C (Таблица 27). Главные значения тензора термического расширения приведены в Таблице 28.

Таблица 27 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки π -LuBO₃.

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$				
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$\beta(t)$ (°)	$V(t)$ (Å ³)
π -LuBO ₃	11.1670(2) + 0.000081(1)× t + 0.000000046(1)× t^2	6.4540(1) + 0.000053(1)× t + 0.0000000206(7)× t^2	9.4549(2) + 0.000049(1)× t + 0.0000000015(1)× t^2	112.748(2) + 0.0078(5)× t + 0.119(6)× t^2	628.43(2) + 0.0131(1)× t + 0.00000431(7)× t^2

Таблица 28 – Главные значения тензора термического расширения π -LuBO₃ при некоторых температурах.

α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Температура (°C)			
	20	200	600	1000
α_{11}^*	7.68(4)	9.05(3)	12.19(1)	15.39(5)
$\alpha_b = \alpha_{22}$	8.49(1)	9.56(7)	12.01(3)	14.46(1)
α_{33}^*	5.08(3)	4.87(2)	4.31(6)	3.73(1)
$\mu_{c3} = \alpha_{33} \wedge c$ (°)	15	19.1	22	23.2
α_V	21.26(1)	23.48(7)	28.51(4)	33.59(1)
α_β	0.15(6)	0.51(4)	1.34(2)	2.18(7)
α_a	7.64(1)	9.03(7)	12.19(3)	15.41(1)
α_c	5.26(1)	5.31(6)	5.42(3)	5.55(1)

* α_{11} и α_{33} – наибольший и наименьший коэффициенты термического расширения в моноклинных кристаллах

Главные значения тензора термического расширения модификации ВТ-LuBO₃ были рассчитаны в диапазоне существования этой фазы, а именно от 1200 °C с охлаждением до 550 °C. Параметры a , b , c , объем ячейки V и угол β были аппроксимированы полиномами второй степени в этом интервале температур (Таблице 29). Главные значения тензора приведены в Таблице 30. На Рисунке 55 показаны температурные зависимости параметров ячейки π - и ВТ-LuBO₃.

Таблица 29 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров
элементарной ячейки ВТ-LuBO₃.

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$				
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$\beta(t)$ (°)	$V(t)$ (Å ³)
ВТ-LuBO ₃	11.9325(1) +	6.9390(4) +	9.1575(1) +	115.285(6) +	685.61(1) +
	0.000098(3)×t	0.000044(1)×t +	0.000023(3)×t +	0.097(1)×t +	0.0111(4)×t +
	+	0.0000000059	0.000000011(1)	0.014(6)×t ²	0.0000021(2)
	0.000000012(2) ×t ²	(5)×t ²	×t ²		×t ²

Таблица 30 – Главные значения тензора термического расширения ВТ-LuBO₃ при
некоторых температурах.

α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Температура (°C)			
	600	800	1000	1200
α_{11}^*	9.48(1)	9.88(4)	10.28(4)	10.68(1)
$\alpha_b = \alpha_{22}$	7.37(8)	7.69(3)	8.03(3)	8.35(7)
α_{33}^*	2.95(3)	3.37(1)	3.79(1)	4.21(4)
$\mu_{c3} = \alpha_{33} \wedge c$ (°)	22.6	23.1	23.7	24.3
α_V	19.81(2)	20.95(9)	22.11(8)	23.25(2)
α_β	0.99(4)	1.04(2)	1.09(2)	1.14(5)
α_a	9.46(1)	9.87(4)	10.27(4)	10.68(9)
α_c	3.91(1)	4.38(5)	4.85(5)	5.31(1)

* α_{11} и α_{33} – наибольший и наименьший коэффициенты термического расширения в
моноклинных кристаллах

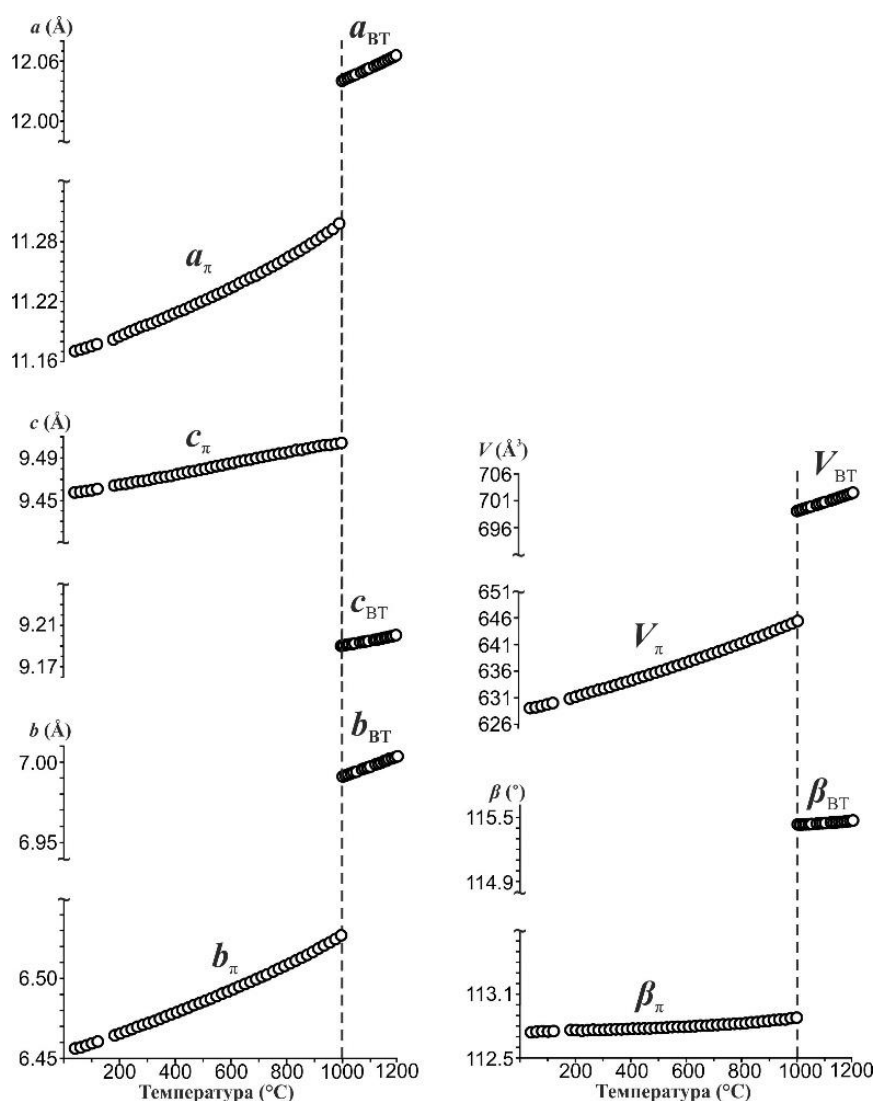


Рисунок 55 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки π - и VT- LuBO_3 , температура фазового перехода показана вертикальной штриховой линией.

Учитывая структурную близость π - и VT- LuBO_3 , механизм их термического расширения достаточно схож. Обе фазы расширяются резко анизотропно. Максимальное расширение наблюдается вдоль направления, близкого к оси a , где располагаются цепи из полиэдров $[\text{LuO}_8]^{13-}$ (Рисунок 56). Как было показано в работах предшественников (Bubnova, Filatov, 2013; Bubnova, Volkov et al., 2017), а также в настоящей работе (см. п. 3.2.4.1), длины связей бор-кислород с ростом температуры практически не изменяются, следовательно, наибольший вклад в расширение данных полиморфов, вероятно, вносит гофрировка цепей, состоящих из полиэдров $[\text{LuO}_8]^{13-}$. Также следует отметить, что в плоскости колец $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ термическое расширение слабо анизотропно.

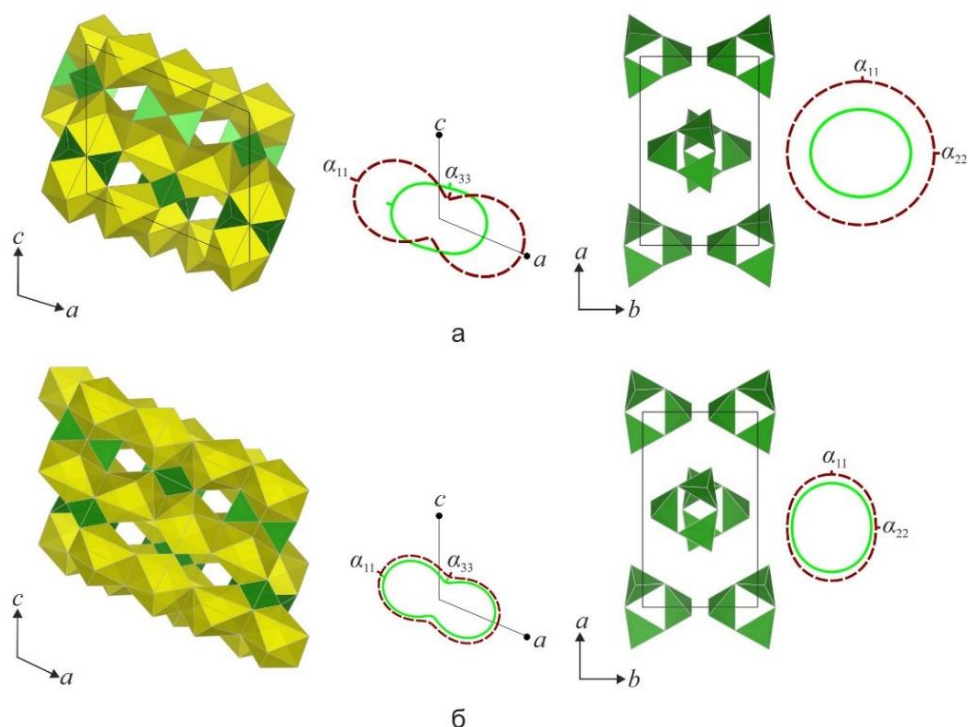


Рисунок 56 – Кристаллические структуры π - и ВТ-LuVO₃ в проекции на плоскости ac и ab и фигуры коэффициентов термического расширения (минимальная температура – сплошная зеленая линия, максимальная – штриховая бордовая линия).

4.1.6. Заключение

В рамках выполнения настоящей работы впервые уточнена структура высокотемпературной незакаливаемой фазы ВТ-LuVO₃, которая кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$, $a = 12.0563(3)$, $b = 6.9997(2)$, $c = 9.1989(2)$ Å, $\beta = 115.39(1)^\circ$, $V = 701.28(3)$ Å³. Структура состоит из сильно искаженных полиэдров [LuO₈]¹³⁻ и тетраэдров [VO₄]⁵⁻, которые, связываясь по вершинам, образуют триборатные кольца [B₃O₉]⁹⁻, присутствие которых подтверждено высокотемпературной рамановской спектроскопией. Таким образом, быстро протекающий фазовый переход $\pi \leftrightarrow$ ВТ-LuVO₃ является изосимметричным со скачком объема ячейки примерно на 10 % и обратимым, а ВТ-фаза может рассматриваться как промежуточная в серии обратимых фазовых переходов I рода в LuVO₃ $\pi \leftrightarrow$ ВТ $\leftrightarrow$ β (кальцитоподобная). Также в рамках настоящей работы было исследовано термическое расширение всех трёх полиморфных модификаций LuVO₃, и описана его обусловленность кристаллическим строением. Максимальная степень анизотропии термического расширения, вплоть до сжатия вдоль плоскости ab , наблюдается в кальцитоподобном β -LuVO₃ ($\alpha_{\max} / \alpha_{\min} = 25$ при 600 °C). Степень анизотропии π - и ВТ-

LuBO_3 , структура которых сложена кольцами $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$, невелика и равняется примерно 3 при 600 °C.

4.2. Система $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

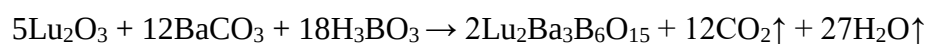
4.2.1. Поиск и синтез боратов в системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

На момент выполнения работы в данной оксидной системе было известно три тройных бората: $\text{LuBa}_3\text{B}_3\text{O}_9$ (Ilyukhin, Dzhurinskii, 1993), $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (Duan, Li et al., 2008) и $\text{Lu}_5\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_{17}$ (Hermus, Phan et al., 2017). Ключевым фактором в выборе в качестве объекта исследования $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, помимо отсутствия данных о его термическом поведении, было то, что в его структуре содержатся жесткие триборатные группы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, подобно α - и β - BaB_2O_4 , исследованием которых занималась научная группа, к которой принадлежит автор настоящей работы. При твердофазном разложении $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ были диагностированы пики нового кубического бората $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, из расплава которого, в свою очередь, в частности, кристаллизовался и новый борат $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$, его структура была определена и затем из стехиометрического состава были полученные моно- и поликристаллы этого соединения. Таким образом, в этой системе были обнаружены, получены и охарактеризованы два новых бората.

Подробные данные об исходных реактивах, массах навесок, используемом оборудовании приводятся в п. 2.1.1. В данном разделе основное внимание уделяется методике получения образцов данных составов.

4.2.1.1. Синтез моно- и поликристаллов нового моноклинного бората $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$

Реактивы Lu_2O_3 , BaCO_3 и H_3BO_3 брались в соответствии со стехиометрией в оксидной форме как 5 : 12 : 18. Уравнение химической реакции выглядит следующим образом:



Запрессованные таблетки выдерживались при 500 °C в течение 25 часов, после чего перетирались, прессовались заново и помещались в печь на 910 °C на 30 часов. Затем

таблетки снова перетирались, прессовались и подвергались термообработке при 1000 °С в течение 60 часов.

По результатам рентгенофазового анализа и последующей обработки рентгенограмм методом Ритвельда, образец содержал в своем фазовом составе примесную $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ (около 6 вес. %) (Рисунок 57).

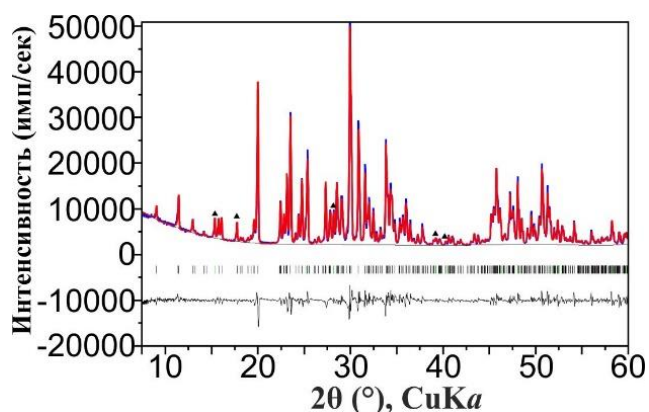


Рисунок 57 – Рентгенограмма синтезированного $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ (синяя кривая – экспериментальные данные, красная – расчётные данные, серая – разность, треугольниками указана примесная фаза $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$).

Монокристаллы были получены следующим образом: перетертая смесь компонентов помещалась на платиновую пластинку и нагревалась в печи до температуры 1250 °С, при которой выдерживалась 1 час, затем происходило 10-часовое охлаждение до комнатной температуры. Из полученного расплава под микроскопом были отобраны монокристаллы.

4.2.1.2. Синтез поликристаллов нового кубического бората $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$

Реактивы Lu_2O_3 , BaCO_3 и H_3BO_3 брались в соответствии со стехиометрией в оксидной форме как 1 : 3 : 6. Уравнение химической реакции выглядит следующим образом:

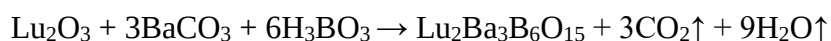


Схема синтеза была выбрана аналогично схеме получения изоструктурного $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ (Duke et al., 2018). А именно: сначала запрессованные таблетки выдерживались при 500 °С в течение 25 часов, после чего перетирались, прессовались заново и помещались

в печь на 880 °С на 25 часов. После этого таблетки снова перетирались и прессовались, а последующая термообработка происходила в два этапа: 900 °С / 25 часов и затем 910 °С / 25 часов.

По результатам рентгенофазового анализа и последующей обработки рентгенограмм методом Ритвельда, образцы были практически гомогенными, содержа в своем фазовом составе примесную $\text{LuBa}_3\text{V}_3\text{O}_9$ в количестве около 2 вес. % (Рисунок 58).

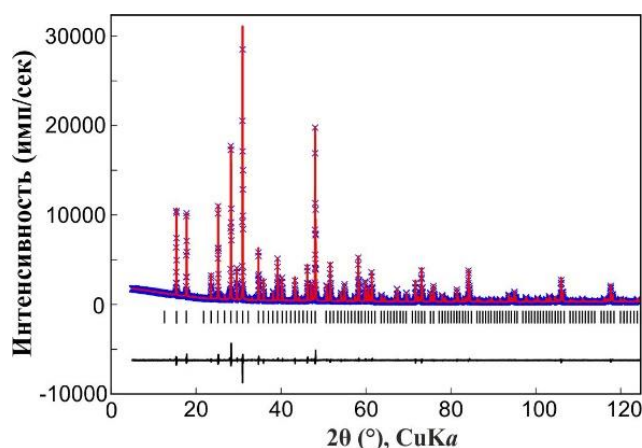


Рисунок 58 – Рентгенограмма синтезированного $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ (синяя кривая – экспериментальные данные, красная – расчётные данные, серая – разность).

4.2.1.3. Получение твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$).

Поскольку в качестве иона-допанта использовался Eu^{3+} , в матрице $\text{Lu}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ожидалось успешное изоморфное замещение Lu^{3+} на Eu^{3+} . Схема синтеза аналогична описанной в п. 4.2.1.2. На Рисунке 59 приведены рентгенограммы синтезированных твёрдых растворов, а в Таблице 44 – указаны качественная и количественная оценка фазового состава каждого образца.

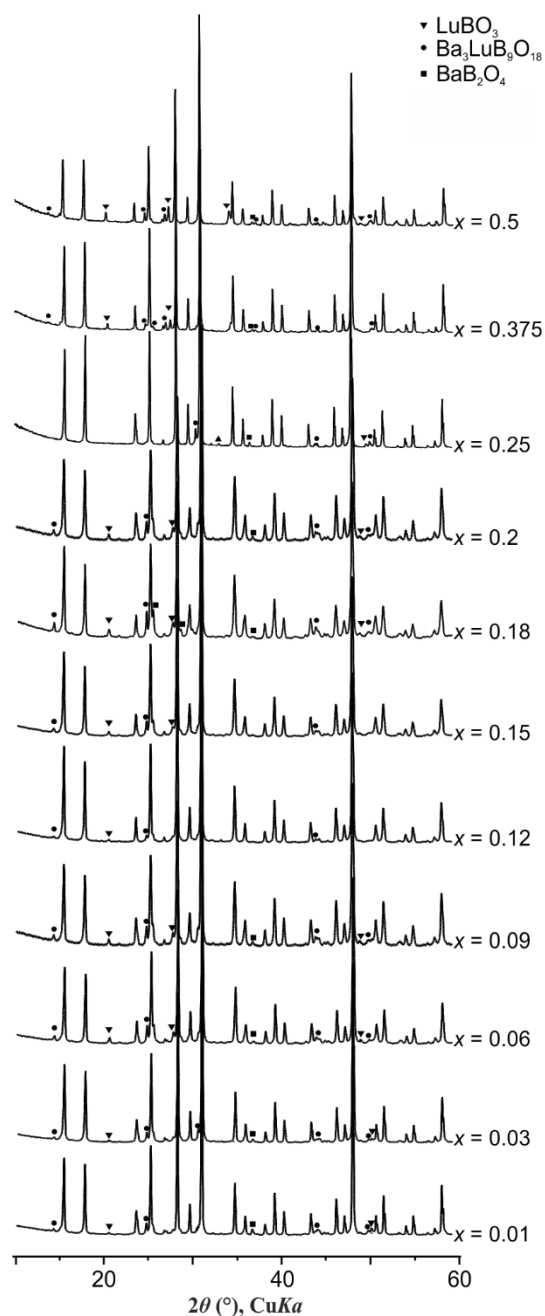
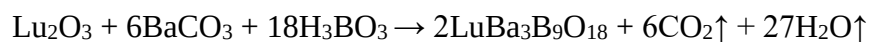


Рисунок 59 – Рентгенограммы синтезированных твердых $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$) (перевёрнутыми треугольниками указана фаза LuBO_3 , заштрихованными кружками – $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$, квадратами – BaB_2O_4).

4.2.1.4. Синтез поликристаллов $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$

Реактивы Lu_2O_3 , BaCO_3 и H_3BO_3 брались в соответствии со стехиометрией в оксидной форме как 1 : 6 : 18. Уравнение химической реакции выглядит следующим образом:



Запрессованные таблетки данного состава помещались в платиновые тигли, после чего подвергались термообработке. Синтез проводился при температуре 900 °С в течение 30 часов.

По результатам рентгенофазового анализа и последующей обработки рентгенограмм методом Ритвельда, образцы содержали в своем фазовом составе $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, а также в незначительном количестве $\pi\text{-LuBO}_3$ (около 4 вес. %) (Рисунок 60).

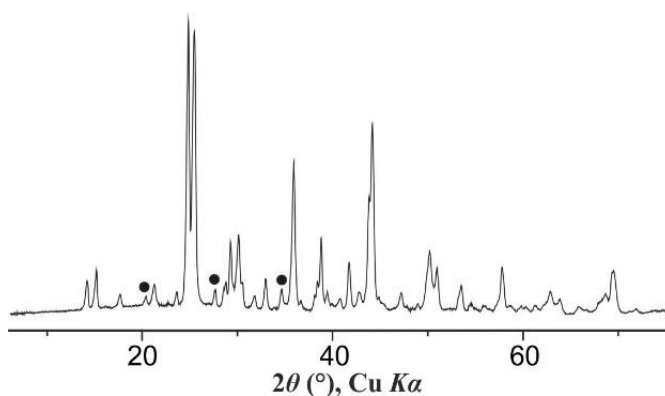


Рисунок 60 – Рентгенограмма синтезированного $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (кружками указана примесная фаза LuBO_3).

4.2.2. Термическое поведение $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$

4.2.2.1. Расшифровка и уточнение кристаллической структуры нового моноклинного бората $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ по данным рентгеноструктурного анализа

Монокристаллы данного состава были отобраны под микроскопом и впоследствии исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические данные

приведены в Таблице 31, координаты атомов, параметры атомного смещения и длины связей – в Таблицах 32–34.

Таблица 31 – Кристаллографические данные для $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$.

Химическая формула по результатам уточнения	$\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$
Молекулярный вес M_r	2244.2
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, $C2/c$
Температура ($^{\circ}\text{C}$)	20
a, b, c ($\text{\AA}$)	13.092(3), 9.997(2), 20.488(4)
β ($^{\circ}$)	106.82(1)
V ($\text{\AA}^3$)	2566.86(9)
Z	4
Излучение	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	28.19
Размеры кристалла (мм)	$0.08 \times 0.06 \times 0.05$
Сбор данных	
Дифрактометр	Bruker Smart APEX II
Поправка на поглощение	Multi-scan
Измеренные, независимые и наблюдаемые [$I > 3\sigma(I)$] рефлексы	13445, 4428, 3199
R_{int}	0.035
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	0.775
Уточнение	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.028, 0.030, 1.18
Независимые рефлексы	4428
Уточняемые параметры	204
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e \AA}^{-3}$)	1.18–1.50

Таблица 32 – Координаты атомов для $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$.

Атом	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ ($\text{\AA}^2$)	Заселен- ность
Lu1	0.5	0	0	0.00822(11)	1
Lu2	0.26103(2)	-0.00756(3)	0.066162(14)	0.00822(8)	1
Lu3	0.36450(2)	0.24784(3)	0.212196(14)	0.00974(8)	1
Ba1	0.48188(3)	0.37268(4)	0.07664(2)	0.01094(11)	1
Ba2	0.74687(3)	0.11058(4)	0.14021(2)	0.01546(13)	1
Ba3	0.56852(3)	-0.25023(5)	0.15923(3)	0.02098(14)	1
O1	0.5840(4)	0.1921(4)	0.0196(2)	0.0131(15)	1
O2	0.2920(4)	0.3363(5)	0.1078(2)	0.0168(16)	1
O3	0.5376(4)	-0.0040(5)	0.1119(2)	0.0164(16)	1
O4	0.8365(4)	0.2913(5)	0.0714(2)	0.0167(9)	1
O5	0.6869(4)	0.4256(5)	0.1427(2)	0.0201(17)	1
O6	0.5036(8)	0.3968(9)	0.2771(5)	0.016(2)	0.5
O7	0.4537(7)	0.6346(9)	0.2168(5)	0.017(3)	0.5
O8	0.5466(4)	0.1841(5)	0.1846(2)	0.0167(9)	1
O9	0.3432(3)	0.0938(4)	-0.0073(2)	0.0119(14)	1
O10	0.7513(4)	-0.1127(5)	0.2366(2)	0.0155(16)	1
O11	0.7363(4)	-0.3916(5)	0.2203(3)	0.0162(16)	1
O12	0.4546(7)	0.5346(10)	0.1764(5)	0.016(3)	0.5
O13	0.1607(4)	0.1799(5)	0.0485(3)	0.0165(16)	1
O14	0.3924(4)	0.0599(5)	0.1533(3)	0.0198(17)	1
O15	0.1249(4)	-0.0937(5)	-0.0155(2)	0.0167(9)	1
B1	0.5	0.5202(11)	0.25	0.012(2)	1
B2	0.2062(6)	0.3058(7)	0.0547(4)	0.009(2)	1
B3	0.4938(6)	0.0752(8)	0.1502(4)	0.014(2)	1
B4	0.8724(5)	0.2318(7)	0.0222(4)	0.0092(13)	1
B5	0.7750(6)	-0.0274(8)	0.2921(4)	0.012(2)	1

Таблица 33 – Анизотропные параметры атомных смещений для $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$.

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Lu1	0.00680 (16)	0.00809 (17)	0.00940 (18)	0.00033 (14)	0.00176 (14)	0.00171 (15)
Lu2	0.00879 (12)	0.00692 (12)	0.00902 (13)	−0.00089 (10)	0.00269 (10)	0.00025 (10)
Lu3	0.00939 (12)	0.00834 (13)	0.01087 (13)	0.00005 (10)	0.00196 (10)	0.00119 (10)
Ba1	0.01000 (17)	0.01309 (19)	0.00999 (18)	0.00075 (15)	0.00330 (15)	0.00045 (15)
Ba2	0.00929 (18)	0.0210 (2)	0.0145 (2)	−0.00102 (16)	0.00082 (16)	0.00691 (17)
Ba3	0.01235 (19)	0.0164 (2)	0.0304 (3)	−0.00111 (17)	0.00027 (18)	0.00768 (19)
O1	0.018 (2)	0.007 (2)	0.016 (3)	−0.0030 (18)	0.007 (2)	0.0008 (19)
O2	0.018 (2)	0.022 (3)	0.009 (2)	0.001 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)
O3	0.012 (2)	0.025 (3)	0.012 (2)	0.003 (2)	0.005 (2)	0.009 (2)
O4	0.0210 (15)	0.0136 (14)	0.0128 (15)	−0.0043 (12)	0.0004 (12)	0.0017 (11)
O5	0.017 (3)	0.033 (3)	0.010 (2)	−0.013 (2)	0.005 (2)	−0.002 (2)
O7	0.016 (5)	0.017 (5)	0.019 (5)	−0.002 (4)	0.007 (4)	0.009 (4)
O8	0.0210 (15)	0.0136 (14)	0.0128 (15)	−0.0043 (12)	0.0004 (12)	0.0017 (11)
O9	0.013 (2)	0.013 (2)	0.011 (2)	0.0040 (18)	0.0059 (19)	0.0044 (19)
O10	0.019 (2)	0.012 (2)	0.015 (2)	0.003 (2)	0.004 (2)	−0.005 (2)
O11	0.016 (2)	0.013 (2)	0.019 (3)	−0.001 (2)	0.005 (2)	0.005 (2)
O12	0.012 (5)	0.025 (5)	0.009 (5)	0.004 (4)	0.001 (4)	0.000 (4)
O13	0.014 (2)	0.010 (2)	0.023 (3)	−0.0025 (19)	0.000 (2)	−0.002 (2)
O14	0.009 (2)	0.027 (3)	0.021 (3)	0.001 (2)	0.000 (2)	−0.007 (2)
O15	0.0210 (15)	0.0136 (14)	0.0128 (15)	−0.0043 (12)	0.0004 (12)	0.0017 (11)
B2	0.015 (3)	0.005 (3)	0.009 (3)	0.003 (3)	0.007 (3)	0.000 (3)
B3	0.018 (4)	0.010 (3)	0.013 (4)	−0.002 (3)	0.001 (3)	0.002 (3)
B5	0.009 (3)	0.016 (4)	0.011 (4)	0.003 (3)	0.002 (3)	−0.006 (3)

Таблица 34 – Избранные длины связей (Å) и валентные усилия (в.е.) Lu₅Ba₆B₉O₂₇.

Атом	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в.е.)	Атом	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в.е.)
Lu1–O1	2.192 (4)	0.516	Lu2–O5 ^{iv}	2.174 (6)	0.541
Lu1–O1 ⁱ	2.192 (4)	0.516	Lu2–O14	2.196 (4)	0.510
Lu1–O3	2.201 (5)	0.503	Lu2–O4 ^{iv}	2.230 (5)	0.465
Lu1–O3 ⁱ	2.201 (5)	0.503	Lu2–O15	2.235 (4)	0.459
Lu1–O9	2.222 (5)	0.476	Lu2–O13	2.257 (5)	0.433
Lu1–O9 ⁱ	2.222 (5)	0.476	Lu2–O9	2.321 (5)	0.364
<Lu1–O> ₆	2.21	2.99	<Lu2–O> ₆	2.24	2.77
Lu3–O8 ^{vi}	2.193 (4)	0.514	Ba1–O5	2.686 (5)	0.358
Lu3–O10 ^{vii}	2.195 (5)	0.512	Ba1–O1	2.705 (5)	0.341
Lu3–O11 ^{vii}	2.225 (5)	0.472	Ba1–O12	2.711 (10)	0.168
Lu3–O6 ^{vi}	2.242 (10)	0.225	Ba1–O15 ⁱⁱⁱ	2.719 (5)	0.329
Lu3–O2	2.255 (5)	0.435	Ba1–O13 ⁱⁱⁱ	2.751 (4)	0.303
Lu3–O14	2.319 (5)	0.366	Ba1–O2	2.763 (5)	0.275
Lu3–O6	2.429 (9)	0.272	Ba1–O8	2.842 (5)	0.240
<Lu3–O> ₇	2.27	2.80	Ba1–O6 ^{vi}	2.957 (10)	0.089
Ba2–O12 ⁱⁱ	2.712 (9)	0.158	Ba1–O15 ^{viii}	3.038 (6)	0.145
Ba2–O7 ⁱⁱ	2.718 (8)	0.155	<Ba1–O> ₉	2.80	2.25
Ba2–O4	2.755 (5)	0.281	Ba3–O7 ^x	2.451 (11)	0.319
Ba2–O11 ^{ix}	2.801 (5)	0.248	Ba3–O11	2.607 (4)	0.419
Ba2–O3	2.869 (5)	0.206	Ba3–O3	2.634 (5)	0.389
Ba2–O1	2.875 (4)	0.203	Ba3–O12 ^x	2.698 (10)	0.164
Ba2–O2 ⁱⁱ	2.921 (5)	0.179	Ba3–O10	2.816 (4)	0.238
Ba2–O10	2.970 (5)	0.157	Ba3–O7 ^{xi}	2.879 (10)	0.100
Ba2–O8	3.102 (5)	0.110	Ba3–O13 ⁱⁱ	2.946 (6)	0.168
Ba2–O5	3.249 (5)	0.074	Ba3–O4 ^{iv}	3.078 (4)	0.117
Ba2–O9 ⁱ	3.335 (4)	0.059	<Ba3–O> ₈	2.76	1.92
Ba2–O15	3.444 (7)	0.044	B1–O6	1.348 (14)	0.531
<Ba2–O> ₁₂	2.98	1.87	B1–O6 ^{vi}	1.348 (14)	0.531
B2–O2	1.353(8)	1.047	B1–O7	1.378 (13)	0.489
B2–O13	1.383 (9)	0.965	B1–O7 ^{vi}	1.378 (13)	0.489
B2–O9	1.416(8)	0.883	B1–O12	1.458 (9)	0.394
<B2–O> ₃	1.38	2.90	B1–O12 ^{vi}	1.458 (9)	0.394
B4–O4	1.366(10)	1.011	<B1–O> ₆	1.39	2.83
B4–O1	1.386(10)	0.958	B3–O3	1.354(11)	1.044
B4–O15	1.389(9)	0.950	B3–O14	1.356(11)	1.039
<B4–O> ₃	1.38	2.92	B3–O8	1.370(9)	1.000
B5–O5	1.367(9)	1.008	<B3–O> ₃	1.36	3.08
B5–O11	1.381(10)	0.971			
B5–O10	1.383(10)	0.965			
<B5–O> ₃	1.38	2.94			

Моноклинный $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ кристаллизуется в новом структурном типе пространственной группы $C2/c$. В кристаллической структуре имеется пять позиций для атомов бора. Четыре атома бора (B2, B3, B4, B5) окружены по три атома кислорода каждый, образуя изолированные треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$. Средняя длина связи В–О равна 1.38 Å (Таблица 34). Следует отметить необычную координацию атома В1, окруженного шестью атомами кислорода, заселяющих свои позиции наполовину каждый, образуя два искаженных треугольника $[\text{B1O}_3]^{3-}$, из которых в момент времени может быть реализован только один (Рисунок 61б). Длины связей В1–О варьируют от 1.35 до 1.46 Å, средняя длина связи составляет 1.39 Å.

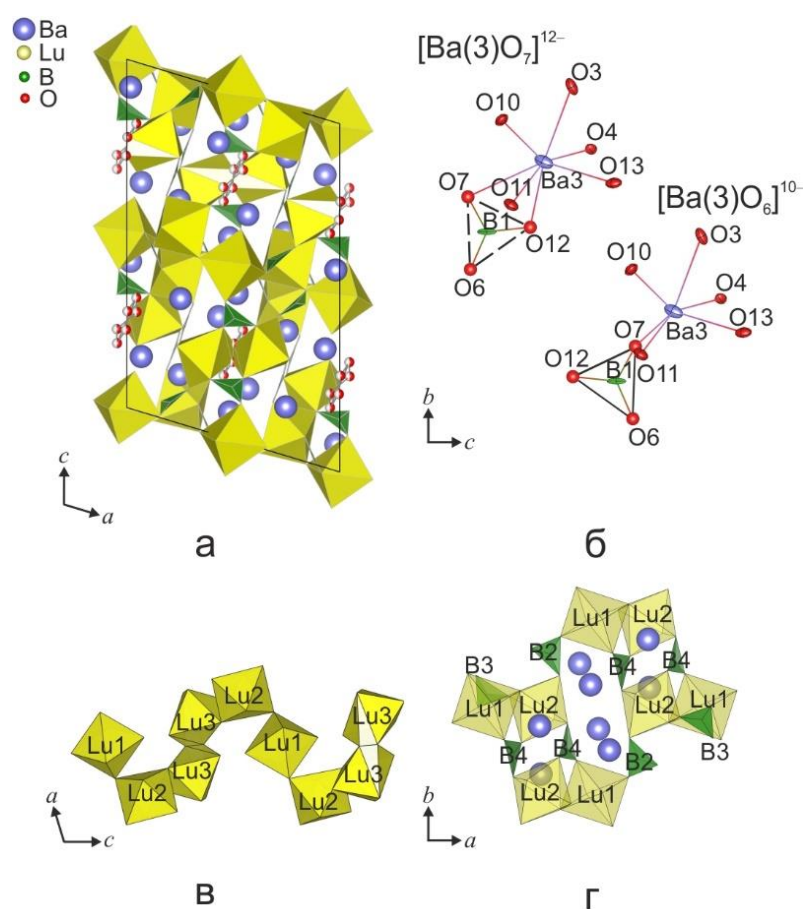


Рисунок 61 – Кристаллическая структура $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ в проекции на плоскость ac (а), треугольники $[\text{B1O}_3]^{3-}$ и полиэдры $[\text{Ba(3)O}_6]^{10-}$, $[\text{Ba(3)O}_7]^{12-}$ (б), зигзагообразная цепочка из октаэдров $[\text{LuO}_6]^{9-}$ (в) и каркас, сложенный трёх-, четырёх- и восьмичленными кольцами (г).

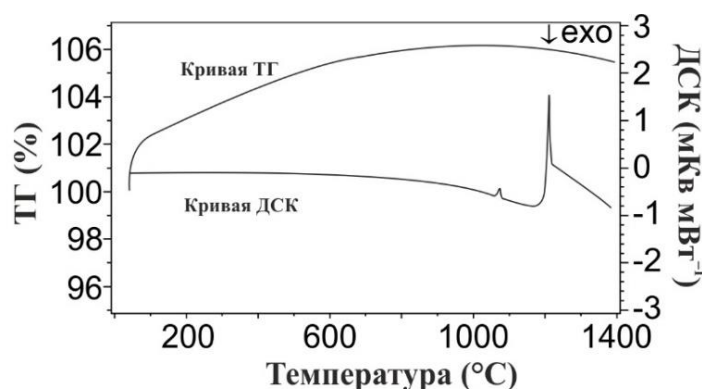
Атомы лютетия занимают три позиции (Lu1, Lu2 и Lu3), средняя длина связи Lu1–О равна 2.21 Å, $\langle \text{Lu2–O} \rangle = 2.24$ Å, $\langle \text{Lu3–O} \rangle = 2.27$ Å. Каждый атом Lu1 и Lu2 окружен шестью атомами кислорода. Атом Lu3 окружен пятью атомами кислорода с полной

заселенностью позиций и двумя (О6 и О6) – с частичной, равной 0.5. Октаэдры $[\text{LuO}_6]^{9-}$ связываются друг с другом по вершинам, образуя бесконечные зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси *c* (Рисунок 61в).

В структуре бората имеется три позиции атомов бария. Атом Ba1 окружен семью атомами кислорода с полной заселенностью и двумя (О6 и О12) – с частичной (0.5), – образуя искаженный восьмивершинник $[\text{Ba1O}_8]^{14-}$. Средняя длина связи Ba1–О составляет 2.80 Å. Атом Ba2 окружен десятью атомами кислорода с полной заселенностью и двумя (О7 и О12) – с частичной, равной 0.5, – образуя полиэдр $[\text{Ba2O}_{11}]^{20-}$. Средняя длина связи Ba2–О равна 2.98 Å. Атом Ba3 окружён пятью атомами кислорода с полной заселенностью и тремя (О7, О7 и О12) – с частичной (0.5). Средняя длина связи Ba3–О равна 2.76 Å. Этот полиэдр может сочленяться с треугольником $[\text{B1O}_3]^{3-}$ либо через общее ребро О7–О12, образуя полиэдр $[\text{Ba3O}_7]^{12-}$, либо через общую вершину (атом О7), образуя октаэдр $[\text{Ba3O}_6]^{10-}$ (Рисунок 61б). Все барий-кислородные полиэдры связаны друг с другом через общие ребра, а с треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$ и октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$ – через общие вершины и ребра.

4.2.2.2. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$

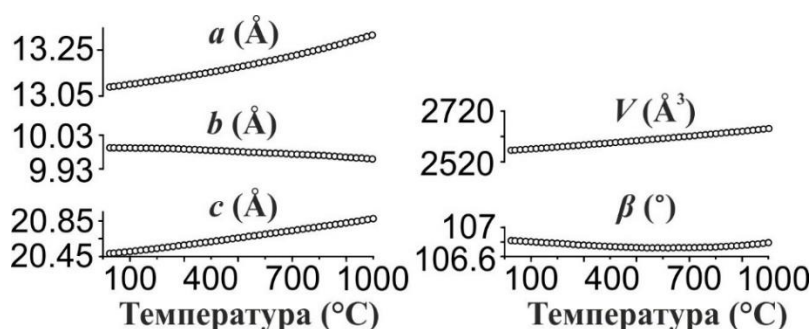
Значительный прирост массы на кривой ТГ в диапазоне 100–150 °С связан с конвекцией (Рисунок 62). В последующем диапазоне температур исследования масса образца увеличивается примерно на 3 %, что может происходить в связи с какой-либо химической реакцией между образцом и его окружением. На кривой ДСК можно видеть два эндотермических эффекта. Первый слабоинтенсивный эффект с начальной температурой 1059 °С и максимумом при 1073 °С связан с плавлением эвтектического состава $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27} + \text{примесная } \text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$. Следующий, интенсивный пик расположенный в диапазоне 1170–1220 °С с максимумом при 1211 °С, отвечает плавлению образца.

Рисунок 62 – Кривые ТГ и ДСК $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$.

4.2.2.3. Термическое расширение $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$

Методом Ритвельда (при 25 °С) было оценено, что образец содержит в своем фазовом составе примесную $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ (6 вес. %). С ростом температуры количество примеси уменьшалось (6 вес. % при 700 °С, 4 вес. % при 900 °С), и, приближаясь к 1000 °С, пики примесной фазы практически исчезали (около 1.5 вес. %), что может говорить о предплавлении, которое предшествует плавлению эвтектики.

На Рисунке 63 изображены температурные зависимости параметров моноклинной ячейки.

Рисунок 63 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$.

Параметры a , b и c , объем V и угол β были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 25–1000 °С (Таблица 35). Следует обратить внимание на необычную температурную зависимость угла β , имеющую точку минимума со значением 106.64° примерно при 595 °С, о которой подробнее будет описано дальше. Разница же между максимальным и минимальным значениями угла β равна 0.12°. Рассчитанные главные значения тензора термического расширения приведены в Таблице 36.

Таблица 35 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$.

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1 t + l_2 t^2$				
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$\beta(t)$ (°)	$V(t)$ (Å ³)
$\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$	11.9325(1) + 0.000098(3) $\times t$ + 0.000000012 (2) $\times t^2$	6.9390(4) + 0.000044(1) $\times t$ + 0.00000000 59 (5) $\times t^2$	9.1575(1) + 0.000023(3) $\times t$ + 0.00000001 1(1) $\times t^2$	115.285(6) + 0.097(1) $\times t$ + 0.014(6) $\times t^2$	685.61(1) + 0.0111(4) $\times t$ + 0.0000021(2) $\times t^2$

Таблица 36 – Главные значения тензора термического расширения $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ при некоторых температурах.

α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура ($^\circ\text{C}$)					
	25	200	400	595	800	1000
α_{11}^*	20.33(1)	20.16(4)	20.01(3)	20.04(2)	22.61(6)	25.97(1)
$\alpha_b = \alpha_{22}$	–1.42(1)	–2.18(8)	–3.02(4)	–3.85(3)	–4.72(8)	–5.57(1)
α_{33}^*	8.81(6)	11.97(2)	14.45(3)	18.61(1)	19.35(5)	19.16(8)
$\mu_{c3} = \alpha_{33} \wedge c$ (°)	123.7	122.4	119	98	47.8	42.1
α_β	–4.57(1)	–3.13(8)	–1.54(4)	0.02(2)	1.64(8)	3.23(1)
α_V	27.71(2)	29.9(6)	32.4(7)	34.8(3)	37.2(1)	39.5(2)
α_c	16.79(2)	17.81(8)	18.93(4)	20.01(4)	21.14(8)	22.22(1)
α_a	9.78(1)	12.57(6)	15.66(3)	18.64(3)	21.74(6)	24.72(1)

* α_{11} и α_{33} – наибольший и наименьший коэффициенты термического расширения в моноклинных кристаллах

Структура $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ расширяется резко анизотропно. Из Таблицы 36 видно, что при комнатной температуре наблюдается сжатие вдоль оси b ($\alpha_b = \alpha_{22} = -1.42 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 25 $^\circ\text{C}$), т. е. параллельно плоскостям наибольшего числа треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ (Рисунок 64б), что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов. Также представляется возможным описать анизотропию расширения в рамках теории о сдвиговых деформациях моноклинных и триклинных кристаллах, к которой уже обращались в настоящей работе (см. п. 3.2.6.2). В случае $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ максимальное термическое расширение наблюдается вдоль направления, близкого к короткой диагонали параллелограмма (при 25 $^\circ\text{C}$), а с ростом температуры – вдоль длинной диагонали (при 1000 $^\circ\text{C}$) (Рисунок 64а).

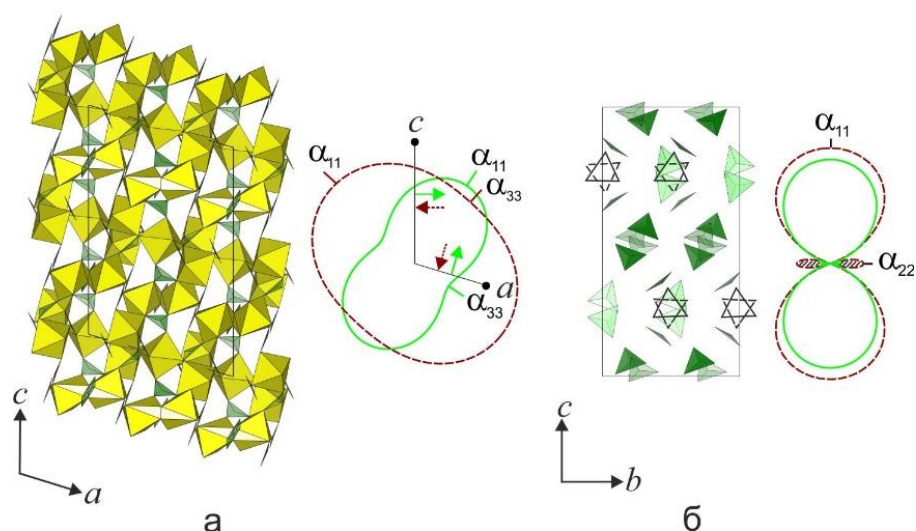


Рисунок 64 – Кристаллическая структура $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и фигуры коэффициентов термического расширения (25 °С – сплошная зеленая линия, 1000 °С – штриховая бордовая линия).

Температурная зависимость угла β так же может быть описана в рамках данной теории. Уменьшение его значений в диапазоне 25–595 °С связано с максимальным расширением вдоль направления, близкого к короткой диагонали параллелограмма (Рисунок 64а, см. α_{11} при 25 °С). Последующее увеличение температуры до 1000 °С приводит как к увеличению значений угла β , так и к «перескоку» осей α_{11} и α_{33} .

4.2.2.4. Заключение

В рамках выполнения настоящей работы были успешно получены как моно-, так и поликристаллы нового моноклинного бората $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$, кристаллизующегося в новом структурном типе в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$ ($a = 13.092(3)$, $b = 9.997(2)$, $c = 20.488(4)$ Å, $\beta = 106.82(1)^\circ$, $V = 2566.86(9)$ Å³). Структура сложена связанными по вершинам треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$ и октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$, а также полиэдрами бария. Образец $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ плавится при 1170 °С. Термическое расширение резко анизотропно. Во всём интервале температур исследования наблюдается сжатие вдоль оси b ($\alpha_b = -1.42$ при 25 °С и -5.57×10^{-6} °С⁻¹ при 1000 °С), т. е. параллельно плоскостям наибольшего числа треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. При комнатной температуре максимальное расширение наблюдается в направлении, близком к короткой диагонали параллелограмма ac ($\alpha_{11} = 20.33 \times 10^{-6}$ °С⁻¹), которое при повышении температуры смещается в сторону направления, близкого к длинной диагонали параллелограмма ($\alpha_{11} = 25.97 \times 10^{-6}$ °С⁻¹ при 1000 °С).

Необычное изменение угла β с температурой, вероятно, связано со структурной перестройкой, происходящей при высоких температурах.

4.2.3. Термическое поведение $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ и исследование люминесцентных свойств твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$)

4.2.3.1. Уточнение кристаллической структуры $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ методом Ритвельда

Кристаллическая структура $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ была уточнена по модели изоструктурного бората $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ (кубическая сингония, пр. гр. $Ia\bar{3}$, $a = 14.253(6)$ Å, $V = 2895.47(2)$ Å³, $Z = 8$) (Zhao, Yao et al., 2011) (Рисунок 65).

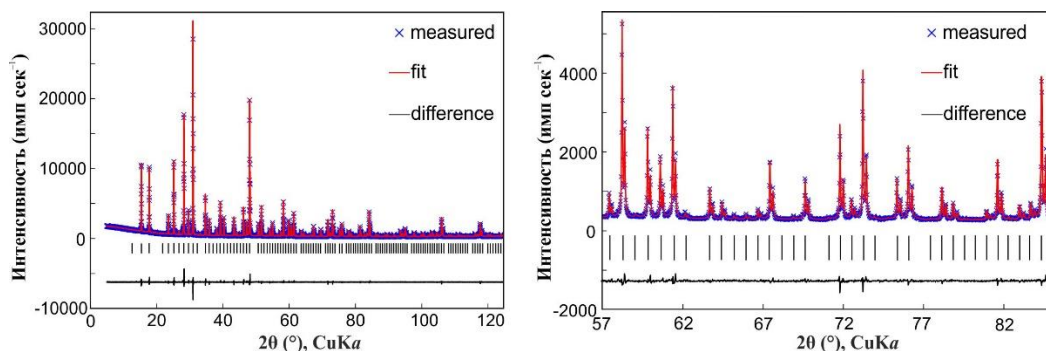


Рисунок 65 – Рентгенограмма $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ (синяя кривая – экспериментальные данные, красная – расчётные данные, серая – разность).

Кристаллографические данные приведены в Таблицах 37–39. Для всех атомов были уточнены координаты x , y и z , кроме находящихся в частных позициях Lu1, Lu2, Ba1 и O2 (Таблица 38). Изотропные параметры смещения B_{iso} использовались для всех атомов, атомы кислорода были зафиксированы. Уточненные длины связей приведены в Таблице 39.

Таблица 37 – Кристаллографические данные для $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$.

Формула	$\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$
Температура (°C)	25
Сингония, пр. гр., Z	Куб., $Ia\bar{3}$, 8
Параметр a (Å)	14.1819(3)
Объём ячейки (Å ³)	2852.39(2)
Плотность D_x (г см ⁻³)	4.97
Излучение	Cu $K\alpha$
Диапазон 2θ (°)	5–125
Количество рефлексов	388
R_p	0.0386
R_{wp}	0.0405
R_{exp}	0.0297
R_w	0.0066
GOF	1.05
Примесь, вес. %	2 ($\text{LuBa}_3\text{B}_3\text{O}_9$)

Таблица 38 – Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (Å²) для $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$.

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	Заселен- ность
Lu1	$8a$	0.0000	0.0000	0.5000	0.51(6)	1
Lu2	$8b$	0.2500	0.2500	0.2500	0.56(6)	1
Ba1	$24d$	0.3687(1)	0.0000	0.2500	0.74(3)	1
B1	$48e$	0.1117(1)	0.0667(1)	0.3069(1)	0.37(11)	1
O1	$48e$	0.0308(4)	0.0394(5)	0.3515(5)	0.37(11)	1
O2	$24d$	0.1606(5)	0.0000	0.2500	0.37(11)	1
O3	$48e$	0.1568(5)	0.1482(5)	0.3230(5)	0.37(11)	1

Таблица 39 – Длины связей (Å) и валентные усилия (в.е.) для $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$.

Связь	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в.е.)
Ba–O3 (×2)	2.730(7)	0.300
Ba–O1 (×2)	2.769(6)	0.270
Ba–O3 (×2)	2.847(6)	0.218
Ba–O2	2.951(7)	0.165
Ba–O1 (×2)	3.028(6)	0.134
<Ba–O> ₉	2.85	$\sum_9 2.013$
REE1–O1 (×6)	2.222(7)	$\sum_6 2.853$
REE2–O3 (×6)	2.214(6)	$\sum_6 2.915$
B–O3	1.341(18)	1.084
B–O1	1.366(18)	1.013
B–O2	1.424(18)	0.866
<B–O> ₃	1.38	$\sum_3 2.964$

В структуре данного бората два плоских треугольника $[\text{BO}_3]^{3-}$, связываясь между собой через общую вершину, т. е. через мостиковый атом кислорода O2, образуют изолированные пироборатные группы $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ (Рисунок 66а). Угол B1–O2–B1 равен $121.7(5)^\circ$, а сами треугольники развёрнуты относительно друг друга примерно на 80° . Угол O2–B–O3 равен $115.9(12)^\circ$, O1–B–O2 и O1–B–O3 равны $119.0(12)$ и $124.4(13)^\circ$, соответственно. Средняя длина связи <B–O> составляет 1.38 Å, расстояние между атомом бора и мостиковым кислородом O2 равно 1.42 Å. Треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ связаны с октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$ по вершинам, а с полиэдрами $[\text{BaO}_9]^{16-}$ – по вершинам и ребрам. Атомы Lu образуют с кислородом правильные октаэдры $[\text{Lu}_1\text{O}_6]^{9-}$ и $[\text{Lu}_2\text{O}_6]^{9-}$ (Рисунок 66б) со средними длинами связей Lu1–O и Lu2–O 2.22 Å и 2.21 Å, соответственно. Длины связей Ba–O в полиэдрах $[\text{BaO}_9]^{16-}$ находятся в интервале 2.73–3.02 Å; следующая связь составляет 3.81 Å. Полиэдры $[\text{BaO}_9]^{16-}$ связаны друг с другом общими ребрами O1–O3, образуя каркас структуры, сквозные каналы в котором заполнены атомами лютетия (Рисунок 66в).

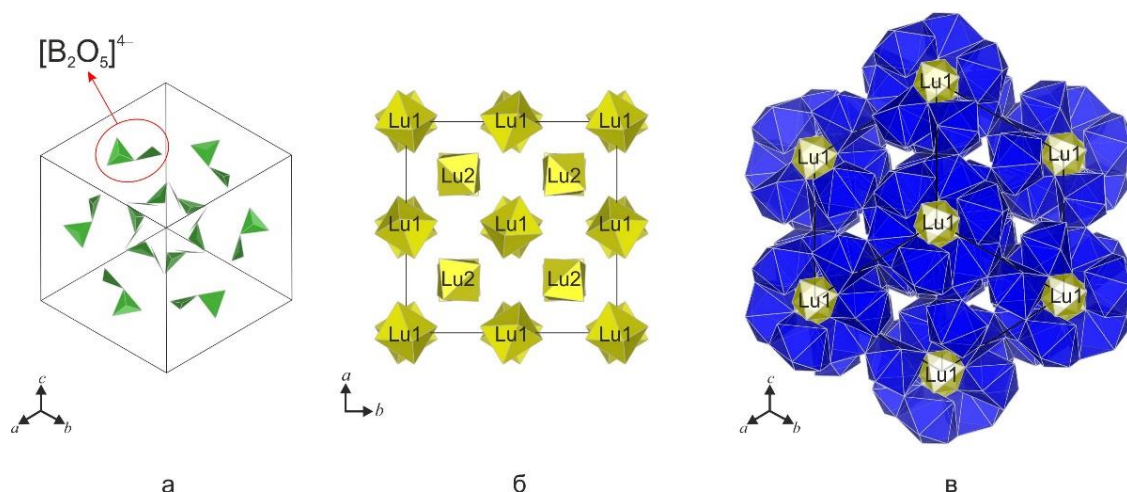


Рисунок 66 – Кристаллическая структура $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ в проекции на плоскости ab и abc : пироборатные группы $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ (а), октаэдры $[\text{LuO}_6]^{9-}$ (б) и каркас, сложенный полиэдрами $[\text{BaO}_9]^{16-}$ (в).

4.2.3.2. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$

На кривой ТГ (Рисунок 67) можно видеть, что образец не претерпевает значительных изменений массы во всем интервале температур исследования. На кривой ДСК наблюдается три эндотермических эффекта. Первый, эффект слабой интенсивности, находящийся в интервале температур 800–1000 °С, связан с началом твердофазного разложения образца, что также подтверждается данными терморентгенографии (см. п. 4.2.3.3). Второй слабоинтенсивный эффект с начальной температурой 1038 °С и максимумом при 1052 °С связан с плавлением эвтектического состава $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15} + \text{LuBa}_3\text{V}_3\text{O}_9$ + следы неизвестной фазы. Наиболее интенсивный пик расположен в диапазоне 1058–1098 °С с максимумом при 1085 °С, который отвечает плавлению образца.

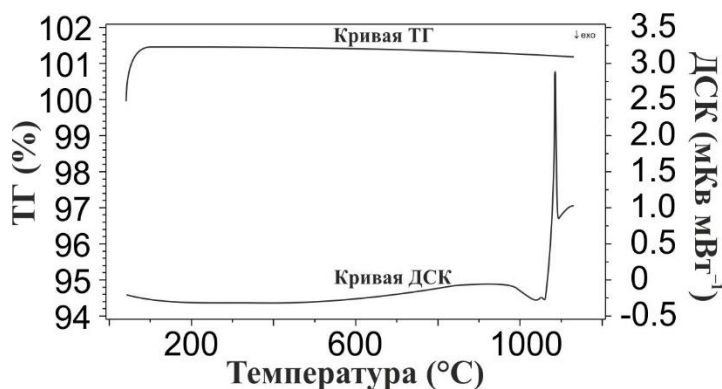


Рисунок 67 – Кривые ТГ и ДСК $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$.

4.2.3.3. Вклад «мягких» координационных полиэдров в термическом расширении $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$

Примерно с 800 °С рентгенограммы образца начинают изменяться, а именно – появляются пики неизвестной фазы (Рисунок 68), которые остаются и после дальнейшего охлаждения.

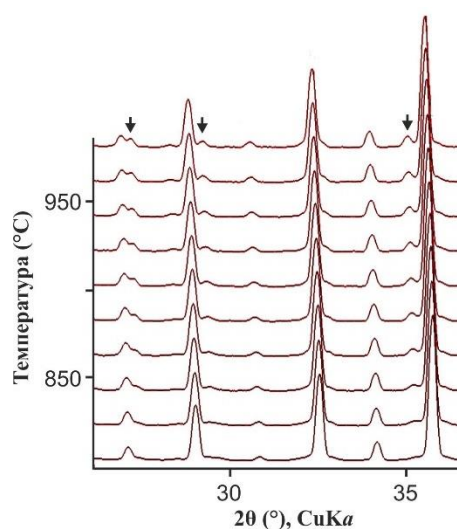


Рисунок 68 – Рентгенограммы $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ при некоторых температурах (пики неизвестной фазы указаны стрелочкой)

На Рисунке 69 представлена температурная зависимость параметра кубической ячейки a .

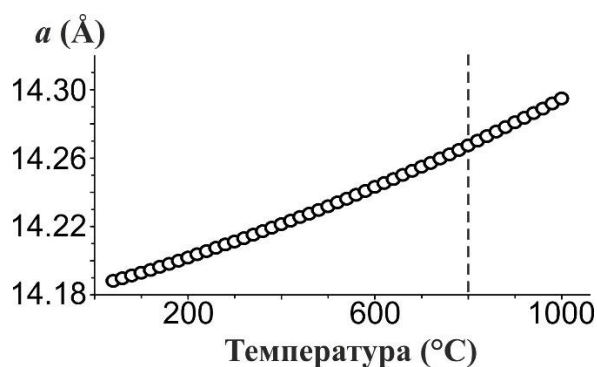


Рисунок 69 – Изменение параметра кубической ячейки $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ с температурой (вертикальной штриховой линией указана температура начала твердофазного разложения).

Параметр был аппроксимирован полиномом второй степени в интервале температур 25–800 °С, т. е. до начала предполагаемого твердофазного разложения (Таблица 40). Рассчитанные коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в Таблице 41.

Таблица 40 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$.

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$	
	$a(t)$ (Å)	$V(t)$ (Å ³)
$\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$	14.1852(1)+	2854.35(7) +
	0.0000779(6)× t +	0.0469(4)× t +
	0.000000031 (1) × t^2	0.0000193(5)× t^2

Таблица 41 – Коэффициенты термического расширения $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ при некоторых температурах.

α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура ($^\circ\text{C}$)				
	25	200	400	600	800
$\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c$	5.7(4)	6.4(2)	7.2(1)	8.1(2)	8.9(4)
α_V	17.1(1)	19.1(1)	21.7(1)	24.2(1)	26.8(1)

На Рисунке 70 представлена кристаллическая структура $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ и фигуры коэффициентов термического расширения. Борат расширяется изотропно, что ожидаемо для соединения кубической симметрии. При этом вклад в термическое расширение не ограничивается лишь фактором симметрии и для данного бората представляется возможным оценить количественно термические деформации слагающих его структуру полиэдров, чтобы попытаться понять, вклад какого из них является доминирующим в расширении этого бората.

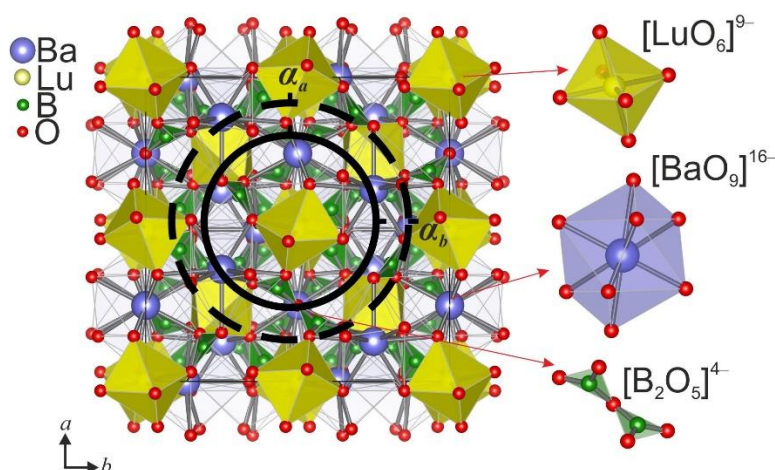


Рисунок 70 – Изображение кристаллической структуры $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ и фигуры коэффициентов термического расширения (сплошная линия – 25 $^\circ\text{C}$, штриховая – 800 $^\circ\text{C}$).

Как уже было показано в настоящей работе, длины связи В–О в треугольниках $[\text{BO}_3]^{3-}$ с ростом температуры практически не изменяются, поэтому представляется маловероятным, что

их изменение с температурой вносит значительный вклад в расширение данного бората. Таким образом, следует рассмотреть вклад катионных составляющих. Атом бария имеет степень окисления 2+, и он много больше ($r_{\text{ион. (К.Ч.9)}} = 1.46 \text{ \AA}$), чем атом Lu^{3+} ($r_{\text{ион. (К.Ч.6)}} = 0.86 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976), следовательно, связи Ba–O должны быть слабее, чем связи Lu–O, и с ростом температуры они должны изменяться более интенсивно, таким образом именно «мягкие» полиэдры бария с кислородом должны оказывать наибольший вклад в расширение данного бората. Более того, влияние «мягких» полиэдров на расширение ранее было описано для некоторых оксидов и силикатов (Ribbe, Megaw et al., 1969; Ohashi, Finger, 1974; Winter et al., 1977; Hazen, Prewitt, 1977), боратов (Filatov, Bubnova et al., 2005) и ванадатов (Бубнова и др., 1992).

Поскольку количество уточняемых параметров в кубическом соединении невелико, представляется возможным провести уточнение его структурных параметров методом Ритвельда при высоких температурах. Анализ изменения длин связей с температурой приводится в Таблице 43. Разности (Δ) между связями Lu–O при 800 (d_{800}) и 25 °C (d_{25}) составляют 0.011 Å для связи Lu1–O и 0.010 Å для связи Lu2–O. Из Таблицы 43 также видно, что связи Ba–O1* и Ba–O3* в «мягких» полиэдрах $[\text{BaO}_9]^{16-}$ изменяются наиболее интенсивно. Разность между усредненными длинами связей Ba–O при 800 и 25 °C составляет 0.02 Å, что практически в два раза больше, чем для связей Lu–O. Также, используя формулу (5), можно рассчитать линейный коэффициент термического расширения связей α_d .

$$\alpha_d = \frac{1}{d} \frac{d_{t_2} - d_{t_1}}{t_2 - t_1}, \quad (5)$$

где d – средняя длина связи в заданном интервале температур, $d_{t_2} - d_{t_1}$ – разница между значениями связей, заданных в данном случае при 800 и 25 °C, $t_2 - t_1$ – разница между значениями наибольшей (800 °C) и наименьшей (25 °C) температур.

Таблица 42 – Избранные длины связей (Å) $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ при некоторых температурах и коэффициенты термического расширения α_d усредненных длин связей Lu–O и Ba–O.

Связь	Длина связи (Å)					$\Delta(d_{800}-d_{25})$ (Å)	α_d ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
	25 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C		
Lu2–O3 (×6)	2.245(8)	2.245(9)	2.247(9)	2.250(9)	2.255(9)	0.010	5.7
Lu1–O1 (×6)	2.264(8)	2.264(9)	2.267(9)	2.271(9)	2.275(9)	0.011	6.2
Ba–O3 (×2)	2.719(8)	2.722(9)	2.726(9)	2.730(9)	2.736(9)	0.017	8
Ba–O1* (×2)	2.740(8)	2.743(9)	2.747(9)	2.751(9)	2.758(9)	0.018	8.7
Ba–O3* (×2)	2.854(8)	2.854(9)	2.859(9)	2.863(9)	2.872(9)	0.018	8.1
Ba–O2	2.957(8)	2.960(9)	2.964(9)	2.968(9)	2.972(9)	0.015	6.5
Ba–O1 (×2)	3.006(8)	3.008(9)	3.012(9)	3.016(9)	3.022(9)	0.016	6.8
<Ba–O> ₉	2.84	2.84	2.85	2.85	2.86	0.02	7.7

Можно видеть, что значения рассчитанных коэффициентов термического расширения длин связей Lu–O и Ba–O, в целом, близки к усредненному линейному КТР исследуемого бората ($\alpha_d = 7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), хотя значения КТР связей Ba–O всё же несколько выше, чем значения КТР связей Lu–O.

Также представляется возможным рассчитать усредненный коэффициент термического расширения полиэдров (α_v) $[\text{BaO}_9]^{16-}$, $[\text{Lu1O}_6]^{9-}$ и $[\text{Lu2O}_6]^{9-}$, используя следующую формулу:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \frac{V_{t_2} - V_{t_1}}{t_2 - t_1}, \quad (6)$$

где V – средняя величина объема полиэдра в заданном интервале температур, $V_{t_2} - V_{t_1}$ – разница между значениями объема полиэдров, заданных в данном случае при 800 и 25 °C, $t_2 - t_1$ – разница между значениями наибольшей (800 °C) и наименьшей (25 °C) температур.

Таблица 43 – Объемы полиэдров (Å³) $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ при некоторых температурах и коэффициенты термического расширения α_v полиэдров $[\text{BaO}_9]^{16-}$, $[\text{Lu1O}_6]^{9-}$ и $[\text{Lu2O}_6]^{9-}$.

Полиэдр	Объем полиэдра (Å ³)					$\Delta(d_{800}-d_{25})$ (Å ³)	α_v ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
	25 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C		
$[\text{Lu2O}_6]^{9-}$	14.151	14.125	14.177	14.233	14.356	0.205	18
$[\text{Lu1O}_6]^{9-}$	15.122	15.122	15.182	15.252	15.351	0.229	19
$[\text{BaO}_9]^{16-}$	43.952	44.041	44.224	44.422	44.721	0.769	22

Как и в случае с коэффициентом термического расширения связей, наибольшее значения КТР у барий-кислородных полиэдров. Подытоживая, из Таблиц 42 и 43 видно, что наибольшие

значения линейного и объемного расширения наблюдаются как раз в «мягких» полиэдрах $[\text{BaO}_9]^{16-}$, термические деформации которых, вероятно, и вносят наибольший вклад в расширение данного бората.

4.2.3.4. Люминесцентные свойства твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$).

Как видно из Таблицы 44, параметр a возрастает с содержанием концентрации европия, что происходит в связи с большим ионным радиусом европия ($0.947 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976), однако при концентрации европия равной 0.2 обнаруживается отклонение в его возрастающей зависимости.

Таблица 44 – Качественная и количественная оценка фазового состава синтезированных твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$).

$(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ x_{Eu}	Параметр $a \text{ (\AA)}$	Фазовый состав, вес. %			
		$\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$	$\text{Ba}_3\text{LuB}_9\text{O}_{18}$	$\pi\text{-LuBO}_3$	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
$x_{\text{Eu}} = 0.01$	14.1621(1)	92	5.5	1.5	1
$x_{\text{Eu}} = 0.03$	14.1643(1)	93	4	2	1
$x_{\text{Eu}} = 0.06$	14.1693(2)	92	5	2	1
$x_{\text{Eu}} = 0.09$	14.1758(2)	94	3	2	1
$x_{\text{Eu}} = 0.12$	14.1812(2)	96	2	1	1
$x_{\text{Eu}} = 0.15$	14.1834(2)	92	4	2	2
$x_{\text{Eu}} = 0.18$	14.1901(1)	87	3	3	7
$x_{\text{Eu}} = 0.2$	14.1863(3)	93	4	2	1
$x_{\text{Eu}} = 0.25$	14.1897(2)	98	2	—	—
$x_{\text{Eu}} = 0.375$	14.1916(1)	95	2	3	—

На графике изменения параметра ячейки с концентрацией европия обнаруживается точка излома при концентрации 0.2 (Рисунок 71), что, вероятно, может быть связано с тем фактом, что в первую очередь ионы Eu^{3+} заселяют одну из позиций, скорее всего, большую Lu1 (объем $[\text{Lu1O}_6]^{9-} = 15.122 \text{ \AA}^3$), а после достижения концентрации 0.18 – меньшую позицию Lu2 (объем $[\text{Lu2O}_6]^{9-} = 14.151 \text{ \AA}^3$).

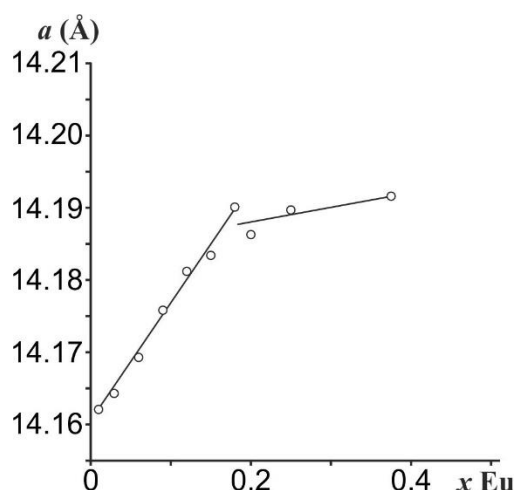


Рисунок 71 – Изменение параметра кубической ячейки $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ в зависимости от концентрации европия.

Уточнение структуры методом Ритвельда образцов с $x = 0.15$ (до точки излома) и 0.25 (после точки излома), в особенности – заселенностей позиций Lu1 и Lu2, – как и анализ изменения факторов расходимости, погрешностей в определении параметров ячейки и длин связей, продемонстрировало наилучшие результаты для предлагаемого выше механизма распределения катионов.

Спектры испускания твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$) при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 312$ нм приведены на Рисунке 72а. Видно, что спектр состоит из довольно широкой полосы с центром 410 нм и узких линий, расположенных в спектральном диапазоне 570–720 нм. Широкая полоса относится к матрице $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, тогда как более длинноволновые линии соответствуют внутриконфигурационным переходам 4f-4f в ионах Eu^{3+} . Увеличение концентрации Eu^{3+} приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции Eu^{3+} . Спектры возбуждения в диапазоне от 260 до 570 нм представлены на Рисунке 72б. Наиболее заметный магнитный дипольный переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ обнаружен на длине волны излучения $\lambda_{\text{em}} = 593$ нм. Они включают широкую полосу в УФ-области ниже 400 нм и серию слабоинтенсивных линий от 390 до 550 нм. Широкая УФ-полоса относится к матрице $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ с последующей передачей энергии иону Eu^{3+} . Узкие пики соответствуют типичным внутриконфигурационным переходам внутри 4f-оболочки: $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{L}_6$ (392 нм), $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{D}_3$ (415 нм), $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{D}_2$ (465 нм), $^7\text{F}_0\text{--}^5\text{D}_1$ (524 и 535 нм). Наблюдаемая интенсивность постепенно увеличивается с ростом концентрации Eu^{3+} .

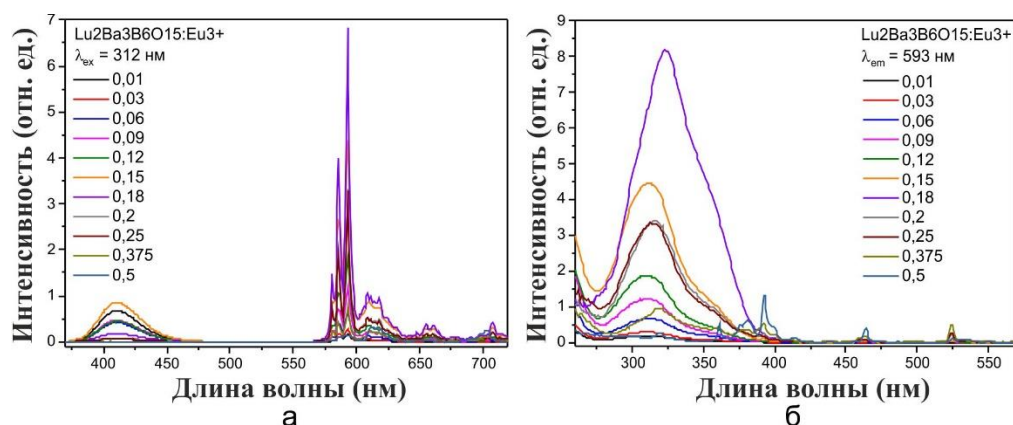


Рисунок 72 – Спектры поглощения (312 нм) (а) и возбуждения (593 нм) (б) твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$).

Уточнение некоторых структурных параметров методом Ритвельда образцов с $x = 0.15$ (до точки излома) и 0.25 (после точки излома), в особенности – заселенностей позиций Lu1 и Lu2, – как и анализ изменения факторов расходимости, погрешностей в определении параметров ячейки и длин связей, продемонстрировало наилучшие результаты для предлагаемого выше механизма распределения катионов.

Тушение люминесценции наблюдается для образцов с концентрацией Eu^{3+} выше 0.18 (Рисунок 73). Наибольший квантовый выход 17% наблюдается для образцов с концентрацией $\text{Eu}^{3+} 0.18$ (Таблица 45).

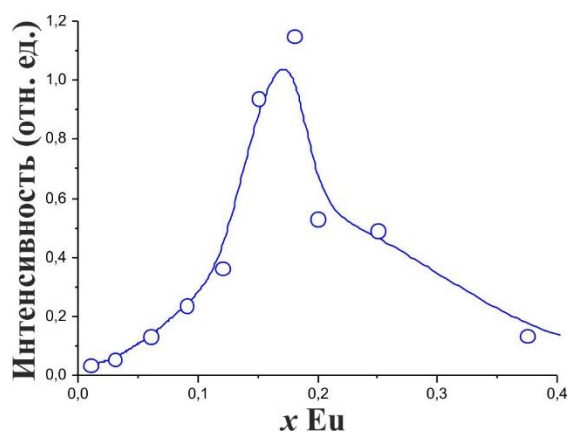


Рисунок 73 – Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации европия.

Таблица 45 – Квантовый выход образцов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$).

Концентрация Eu^{3+}	Квантовый выход (%)
0.01	4
0.03	4
0.06	3
0.09	4
0.12	5
0.15	11
0.18	17
0.2	10
0.25	12
0.375	2

В настоящее время образцы, допированные Eu^{3+} , широко известны как красные люминофоры в дисплеях из-за их ярких линий в оранжево-красной и красной областях. Матрица $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ демонстрирует фиолетовую полосу излучения, а увеличение концентрации допанта в её структуре приводит к монотонному сдвигу в сторону красного цвета (Рисунок 74).

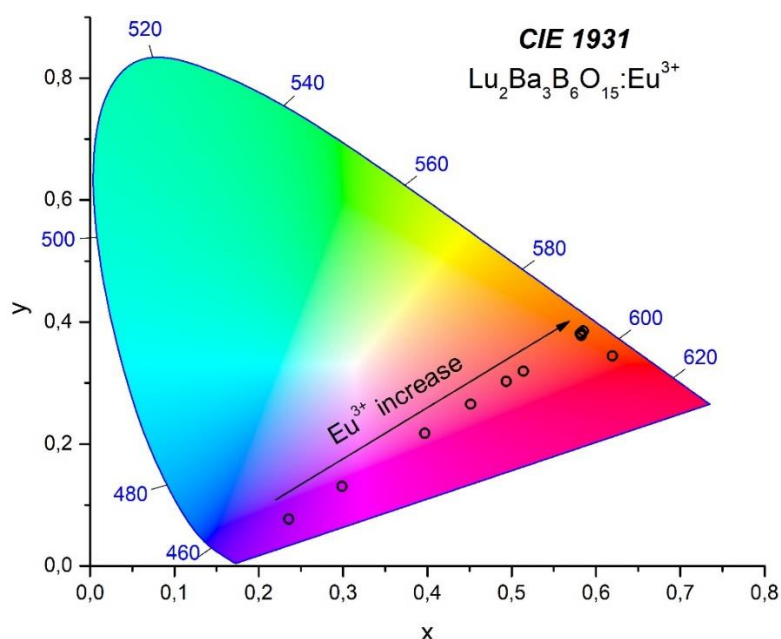


Рисунок 74 – Координаты цветности CIE образцов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$).

4.2.3.5. Заключение

В рамках выполнения настоящей работы был обнаружен, успешно синтезирован и охарактеризован новый кубический борат $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ (кубическая сингония, пр. гр. $Ia\bar{3}$, $a = 14.1819(3) \text{ \AA}$, $V = 2852.39(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$), кристаллическая структура которого сложена «мягкими» полиэдрами $[\text{BaO}_9]^{16-}$, октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$ и изолированными пироборатными группами $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$. Образец претерпевает твердофазное разложение примерно с 800°C и начинает плавиться при 1058°C . Было показано, что наибольший в изотропное термическое расширение данного бората, вероятнее всего, вносят термические деформации «мягких» полиэдров $[\text{BaO}_9]^{16-}$, нежели других его составляющих. Измерены люминесцентные свойства твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$), показано, что наилучшие значения квантового выхода наблюдаются для образцов с концентрацией Eu^{3+} от 0.15 до 0.25. Твердые растворы люминесцируют от синего до красного цвета в зависимости от концентрации европия.

4.2.4. Термическое поведение $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$

4.2.4.1. Комплексный термический анализ (ТГ + ДСК) $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$

Как видно из Рисунка 75 (кривая ТГ), во всем интервале температур исследования образец не претерпевает значительных изменений массы. На кривой ДСК наблюдаются два эндотермических эффекта. Первый, эффект слабой интенсивности с начальной температурой 999°C и максимумом при 1030°C связан с плавлением эвтектического состава $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18} + \text{LuBO}_3$ + следы неизвестной фазы, впоследствии успешно диагностированной как новый кубический борат $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ (см. п. 4.2.2.2). Этот эффект обусловлен присутствием примесей. Второй, интенсивный пик расположен в диапазоне $1047\text{--}1092^\circ\text{C}$ с максимумом при 1080°C , он отвечает плавлению образца. По данным рентгенофазового анализа, состав расплава, полученного после эксперимента (охлаждение от температуры 1150°C), помимо аморфной фазы, содержал в подавляющем количестве $\beta\text{-LuBO}_3$, в незначительном количестве $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ и пики нового кубического бората $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$.

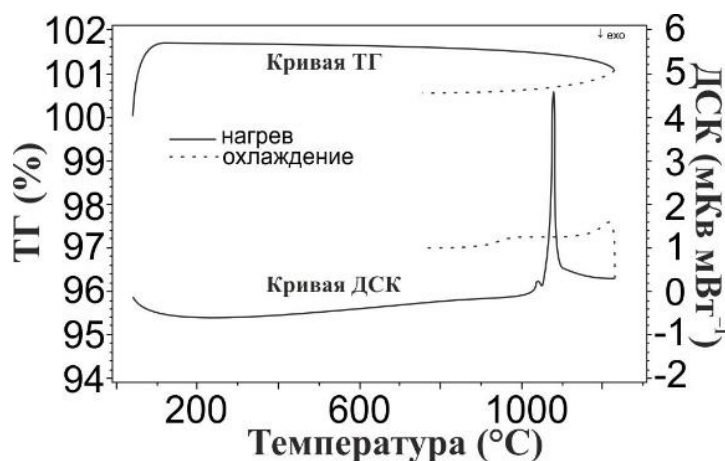


Рисунок 75 – Кривые ТГ и ДСК $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$.

4.2.4.2. Термическое расширение $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$

Анализируя данные терморентгенографии, можно увидеть смещение пиков с разными индексами hkl в сторону меньших углов с разной скоростью (Рисунок 76). Это говорит о резко анизотропном характере термического расширения. Примерно с 800 °C рентгенограммы начинают изменяться – появляются новые пики $\pi\text{-LuBO}_3$, BaB_2O_4 и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ при нагревании до 980 °C, которые остаются при последующем охлаждении до комнатной температуры.

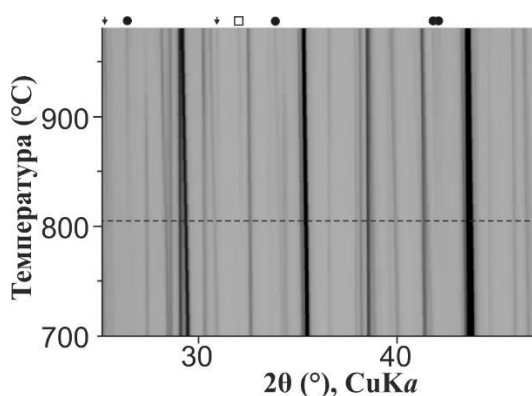


Рисунок 76 – 2D-изображение рентгенограмм (вид сверху) $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ в диапазоне от 700 до 980 °C ($\pi\text{-LuBO}_3$ указан закрашенными кружками, BaB_2O_4 – квадратиками, $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ – стрелочками).

На графике зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (Рисунок 77), можно наблюдать резкое изменение параметра c и слабое изменение параметра a , т. е. структура действительно расширяется резко анизотропно.

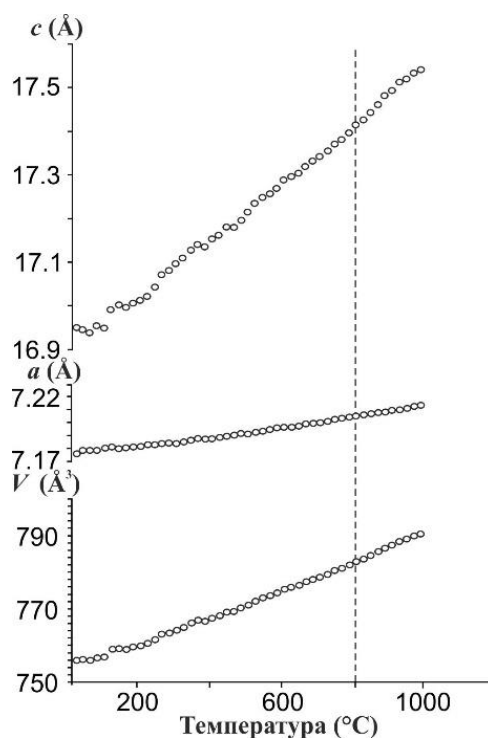


Рисунок 77 – Изменение параметров гексагональной ячейки $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ с температурой (вертикальной штриховой линией указана температура начала твердофазного разложения).

Линейные параметры ячейки a и c , как и объем ячейки V , были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 25–800 °С (до начала твердофазного разложения) (Таблица 46). Коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в Таблице 47.

Таблица 46 – Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$.

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$		
	$a(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$V(t)$ (Å ³)
$\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$	$7.1765(2) -$ $0.0000230(1) \times t +$ $0.0000000149(1) \times t^2$	$16.9152(4) +$ $0.000547(1) \times t +$ $0.0000000099(1) \times t^2$	$754.46(1) +$ $0.00029(1) \times t +$ $0.00000079(7) \times t^2$

Таблица 47 – Коэффициенты термического расширения $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ при некоторых температурах.

α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура ($^\circ\text{C}$)			
	25	300	600	800
$\alpha_a = \alpha_b$	3.4(2)	4.5(7)	5.7(4)	6.5(1)
α_c	32.1(1)	35.5(4)	38.7(4)	40.9(7)
α_V	38.9(1)	44.7(4)	50.3(4)	54.1(6)
$\alpha_{\max} / \alpha_{\min}$	9	8	7	6

4.2.4.2.1. Вклад полианионов в термическое расширение содержащих $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ группы боратов $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$, α - и β - BaV_2O_4

Структура $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ состоит из жестких $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ групп, сложенных тремя треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, связанными между собой попарно через вершины (общие (мостиковые) атомы кислорода). Максимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 32.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), т. е. перпендикулярно плоскости $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ групп (Рисунок 78). Минимальное термическое расширение наблюдается в плоскости ab ($\alpha_a = 3.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), в которой лежат жесткие группы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов. Анизотропия термического расширения уменьшается с ростом температуры ($\alpha_{\max} / \alpha_{\min} = 9$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\alpha_{\max} / \alpha_{\min} = 6$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

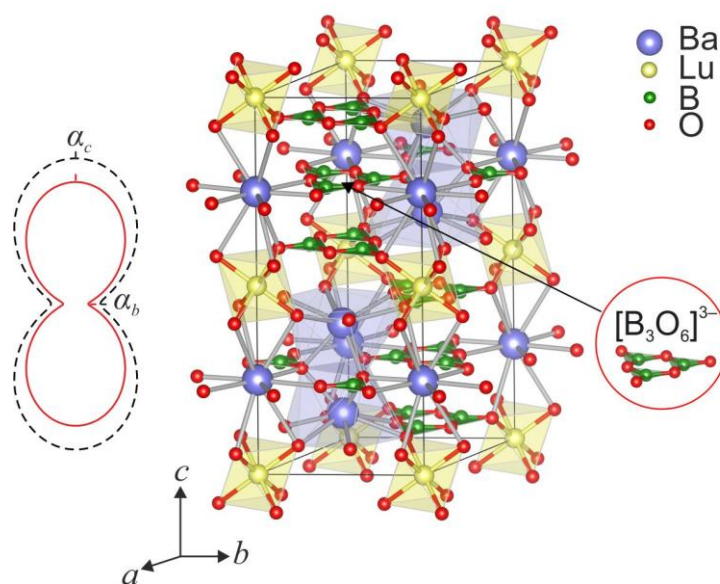


Рисунок 78 – Кристаллическая структура $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ в проекции на плоскость bc и фигуры коэффициентов термического расширения ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ – сплошная красная линия, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ – штриховая черная линия).

Подобная анизотропия термического расширения характерна для боратов, в структуре которых так же содержатся жесткие $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ группы, например, для α - и β - BaB_2O_4 (Рисунок 79), коэффициенты термического расширения которых были рассчитаны в линейном приближении в (Бубнова, Филатов, 2008) (Таблица 48).

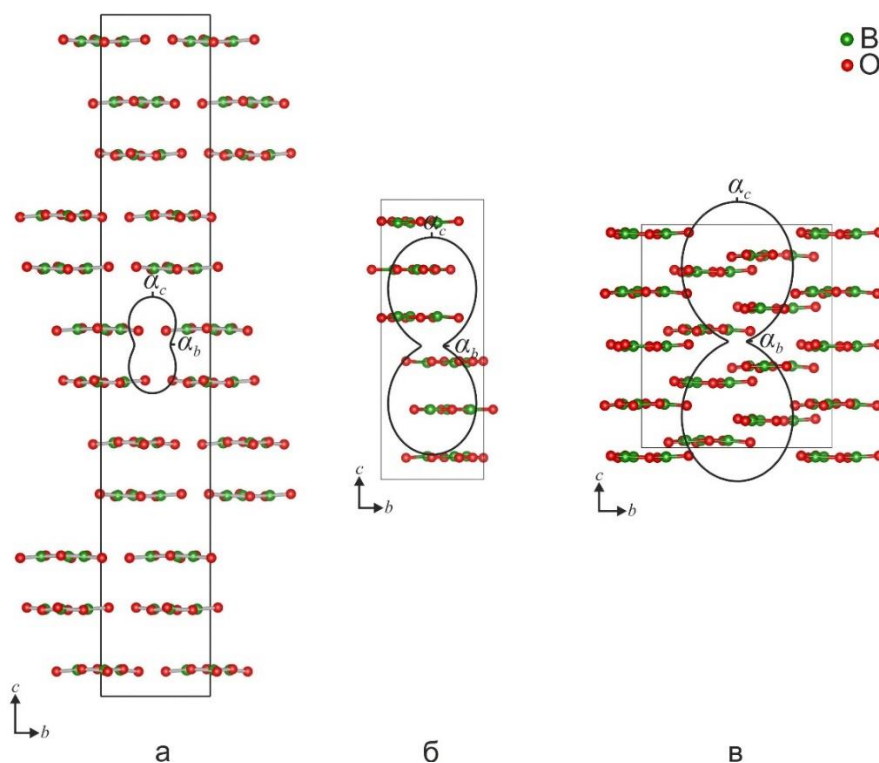


Рисунок 79 – Изображение кристаллических структур α - BaB_2O_4 (а), $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (б) и β - BaB_2O_4 (в) в анионных полиэдрах – жестких $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ группах (кольцах) – в сопоставлении с фигурами коэффициентов термического расширения (при 25 °C).

Таблица 48 – Коэффициенты термического расширения α - BaB_2O_4 , $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ и β - BaB_2O_4 (при 25 °C).

Борат	α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)			
	$\alpha_a = \alpha_b$	α_c	α_v	$\alpha_{\max} / \alpha_{\min}$
α - BaB_2O_4	6	16	28	3
$\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$	3.4	32.1	38.9	9
β - BaB_2O_4	3	45	51	15

Кристаллические структуры полиморфных модификаций BaB_2O_4 были уточнены при 25 и 400 °C (α -фаза) и в диапазоне от –115 до 400 °C (β -фаза) по данным рентгеноструктурного анализа (Bubnova, Volkov et al., 2017). В работах предшественников на основании данных

методов низко- и высокотемпературной монокристалльной дифрактометрии неоднократно была показана и доказана неизменность жестких триборатных групп с ростом температуры (Бубнова, Филатов, 2008; Bubnova, Filatov, 2013; Bubnova, Volkov et al., 2017), а именно – неизменность как конфигурации, так и размера группы с ростом температуры. В случае β - BaB_2O_4 в диапазоне температур исследования от -115 до 400 °C изменение средней длины связи В–О не превышает границы погрешности в 0.003 Å, а изменение углов В–О–В в жестких группах $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ меньше или равно 0.5 – 0.6° (Bubnova, Volkov et al., 2017). Данные значения находятся в пределах погрешностей, поскольку углы при тех же температурах могут варьировать в гораздо более широком диапазоне (около 2°). Атомы кислорода и бора в $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ группах колеблются максимально вдоль нормали к плоскости треугольников, и минимально – в самой плоскости. В этом случае триборатная группа ведёт себя, как единое целое, и колеблется более интенсивно, обуславливая максимальное и минимальное расширение вдоль данных направлений. Таким образом, структуры α - и β - BaB_2O_4 расширяются максимально в направлении перпендикулярном плоскости нахождения групп $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ и минимально – в плоскости данных групп.

Собственно, удивительным представляется тот факт, что исследуемый в настоящей работе борат $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ по величине объемного коэффициента термического расширения α_V и по степени анизотропии термического расширения $\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$ занимает промежуточное положение между полиморфными модификациями BaB_2O_4 . Для понимания природы данного явления, необходимо рассмотреть термическое расширение трёх сравниваемых между собой боратов не только как функцию вклада полианионов, но и поликатионов.

4.2.4.2.2. Вклад поликатионов в термическое расширение содержащих $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ группы боратов $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, α - и β - BaB_2O_4

Термическое расширение α - BaB_2O_4 . В структуре высокотемпературной модификации α - BaB_2O_4 имеются две позиции атомов Ва (Таблица 49). При комнатной температуре длины связей Ва1–О в полиэдрах $[\text{Ba}_1\text{O}_9]^{16-}$ составляют 2.73 – 3.08 Å, следующая связь равна 3.89 Å, поэтому она не рассматривается как участвующая в формировании данного полиэдра. Длины связей Ва2–О в октаэдрах $[\text{Ba}_2\text{O}_6]^{10-}$ составляют 2.67 Å; следующая связь (3.62 Å) на 1 Å длиннее. Эти длины связей практически не изменяются с повышением температуры (Таблица 49). Изображение кристаллической структуры α - BaB_2O_4 в катионных полиэдрах $[\text{Ba}_1\text{O}_9]^{16-}$ и $[\text{Ba}_2\text{O}_6]^{10-}$ в сопоставлении с фигурой коэффициентов термического расширения представлено на Рисунке 80.

Таблица 49 – Избранные длины связей (Å) и валентные усилия (в. е.) α -BaV₂O₄ (структура была уточнена по монокристалльным данным при 25 °C (Mighell et al., 1966) и при 400 °C (Bubnova, Volkov et al., 2017)).

Связь	Температура (°C)				Δd (Å)
	25	400	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в. е.)	
Ba1–O2 (×3)	2.733(15)	0.297	2.739(13)	0.293	0.006
Ba1–O2* (×3)	2.843(10)	0.221	2.86(3)	0.211	0.017
Ba1–O1 (×3)	3.080(14)	0.116	3.107(13)	0.108	0.027
<Ba1–O> ₉	<2.88> ₉	$\sum_9 1.907$	<2.90> ₉	$\sum_9 1.838$	
Ba2–O2 (×6)	2.671(10)	0.352	2.68(3)	0.343	0.009
<Ba2–O> ₆	<2.67> ₆	$\sum_6 2.113$	<2.68> ₆	$\sum_6 2.063$	

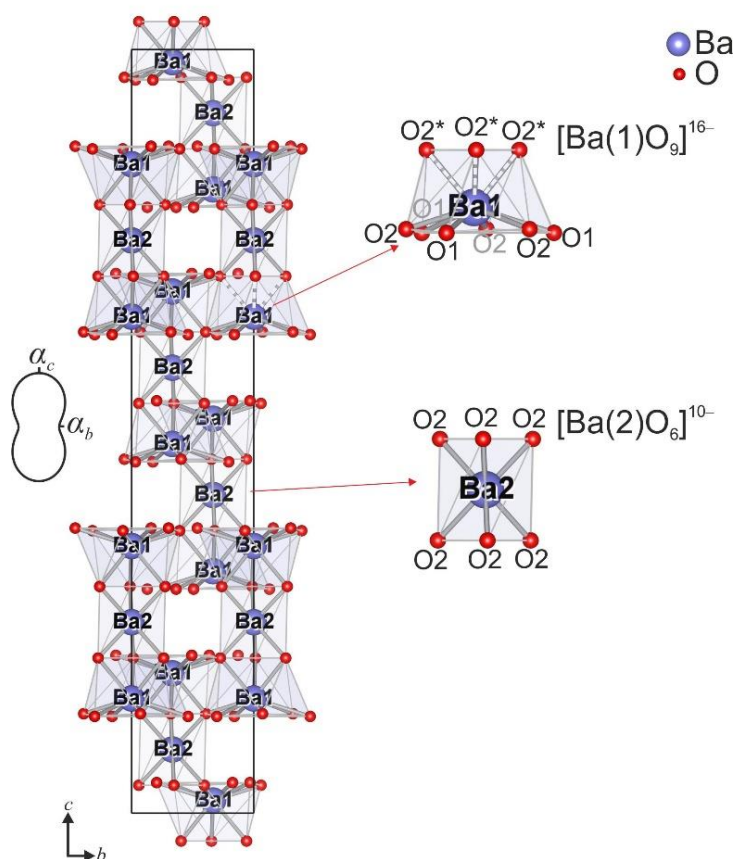


Рисунок 80 – Изображение кристаллической структуры α -BaV₂O₄ в катионных полиэдрах и фигура коэффициентов термического расширения (при 25 °C).

Следует отметить, в структуре α -BaV₂O₄ полиэдры [Ba1O₉]¹⁶⁻ являются самыми геометрически искаженными, средняя длина связи в которых составляет 2.90 Å. Из Таблицы 49 видно, что связи Ba1–O изменяются интенсивнее, чем связи Ba2–O в октаэдрах [Ba2O₆]¹⁰⁻. Связи Ba1–O2* располагаются практически параллельно оси c. Средняя длина связи Ba1–O равна 2.90

Å, $\langle \text{Ba2-O} \rangle = 2.67$ Å. По этой причине термическое расширение вдоль оси c ($\alpha_c = 16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$) меньше, чем для $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ ($\alpha_c = 32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), средняя длина связи Ba(1,2)-O в котором составляет примерно 3 Å, как будет показано далее.

Термическое расширение $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$. В этой структуре имеются две позиции атомов бария – Ba1 и Ba2. Анализ длин связей приведен в Таблице 50. Связи Ba1–O в полиэдрах $[\text{Ba1O}_9]^{16-}$ составляют 2.69–2.94 Å, следующая связь равна 3.74 Å. Связи Ba2–O в $[\text{Ba2O}_{12}]^{22-}$ находятся в интервале 2.69–3.39 Å. Сумма валентных усилий, сходящихся на катионе Ba2, существенно отклоняется от 2 (1.784 в.е.), что, однако, можно объяснить уточнением кристаллической структуры по порошковым данным. Катионы Lu^{3+} среднего размера координированы шестью кислородами с длиной связи $\langle \text{Lu1-O} \rangle 2.17$ Å. Структура представлена на Рисунке 81.

Таблица 50 – Избранные длины связей (Å) и валентные усилия (в. е.) $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ (структура была уточнена по порошковым данным при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Duan, Li et al., 2008)).

Связь	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в. е.)
Ba1–O3 ($\times 3$)	2.690(6)	0.334
Ba1–O2 ($\times 3$)	2.914(6)	0.182
Ba1–O4 ($\times 3$)	2.941(7)	0.169
$\langle \text{Ba1-O} \rangle_9$	$\langle 2.85 \rangle_9$	$\sum_9 2.061$
Ba2–O3 ($\times 3$)	2.699(10)	0.326
Ba2–O1 ($\times 3$)	2.945(11)	0.168
Ba2–O4* ($\times 6$)	3.391(7)	0.050
$\langle \text{Ba2-O} \rangle_{12}$	$\langle 3.10 \rangle_{12}$	$\sum_{12} 1.784$
Lu1–O4 ($\times 6$)	2.169(6)	0.548
$\langle \text{Lu1-O} \rangle_6$	$\langle 2.17 \rangle_6$	$\sum_6 3.292$

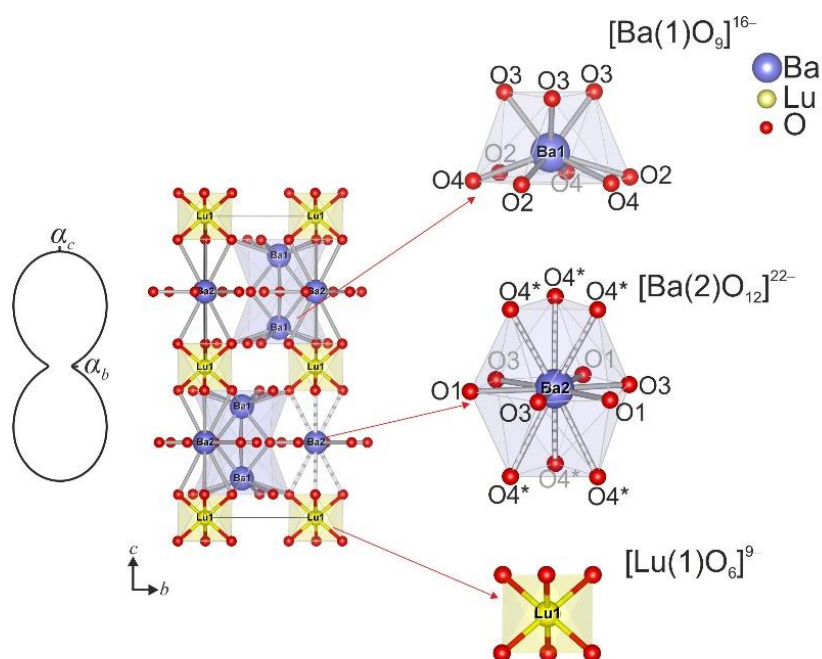


Рисунок 81 – Изображение кристаллической структуры $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ в катионных полиэдрах и фигура коэффициентов термического расширения (при 25 °C).

Полиэдры $[\text{Ba}1\text{O}_9]^{16-}$ и $[\text{Ba}2\text{O}_{12}]^{22-}$ располагаются в псевдо-слоях, укрепляют их и ослабляют связи между ними. Средняя длина связи $\text{Ba}(1,2)\text{--O}$ составляет примерно 3 Å. Именно ослабленные связи Ba--O и определяют относительно высокий коэффициент $\alpha_c = 32 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (см. Таблицу 48).

Термическое расширение $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. В низкотемпературной полиморфной модификации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ имеется только одна позиция атомов бария, в которой формируется восьмивершинник $[\text{BaO}_8]^{14-}$ со средней длиной связи Ba--O 2.80 Å, следующая связь равна 3.89 Å. При 400 °C $\langle \text{Ba--O} \rangle = 2.83 \text{ Å}$ (Таблица 51).

Таблица 51 – Избранные длины связей (Å) и валентные усилия (в. е.) β -BaB₂O₄ (структура была уточнена по монокристалльным данным при 25 °C (Ito, Marumo et al., 1990) и при 400 °C (Bubnova, Volkov et al., 2017)).

Связь	Температура (°C)				Δd (Å)
	25		400		
	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в. е.)	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в. е.)	
Ba–O4	2.6344(15)	0.388	2.6548(4)	0.368	0.0204
Ba–O2	2.701(3)	0.324	2.7058(4)	0.320	0.0048
Ba–O1	2.7604(18)	0.276	2.7888(5)	0.256	0.0284
Ba–O3	2.7798(17)	0.262	2.7922(3)	0.253	0.0124
Ba–O2	2.8194(18)	0.235	2.8161(5)	0.238	0.0033
Ba–O4*	2.8258(16)	0.231	2.8842(5)	0.198	0.0584
Ba–O4	2.899(2)	0.190	2.9204(4)	0.179	0.0214
Ba–O2*	3.035(3)	0.131	3.0969(6)	0.111	0.0619
<Ba–O> ₈	<2.80> ₈	$\sum_8$ 2.042	<2.83> ₈	$\sum_8$ 1.925	

Структура β -BaB₂O₄ в катионных полиэдрах [BaO₈]¹⁴⁻ представлена на Рисунке 82 в сопоставлении с фигурой коэффициентов термического расширения. Можно видеть, что в структуре имеется по меньшей мере две наиболее длинных связи Ba–O в полиэдре [BaO₈]¹⁴⁻: Ba–O2* (порядка 3 Å) и Ba–O4* (порядка 2.8 Å). Данные связи близки по своей ориентировке с осью *c*, или *L*₃ (Ba–*L*₃–O2* угол равен 32.16°, Ba–*L*₃–O4* = 33.90°). Таким образом, эти химические связи являются наиболее слабыми между псевдо-слоями. Несмотря на то, что значение средней длины связи Ba–O меньше, чем то же в LuBa₃B₉O₁₈, необходимо понимать, что последний борат расширяется менее интенсивно также и вследствие того, что в его структуре содержатся и относительно «жесткие» полиэдры [LuO₆]⁹⁻, «сдерживающие» возможное максимальное расширение вдоль данного направления. По этой причине термическое расширение β -BaB₂O₄ по нормали к псевдо-слоям интенсивнее ($\alpha_c = 45 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 25 °C), чем в LuBa₃B₉O₁₈ ($\alpha_c = 32.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 25 °C).

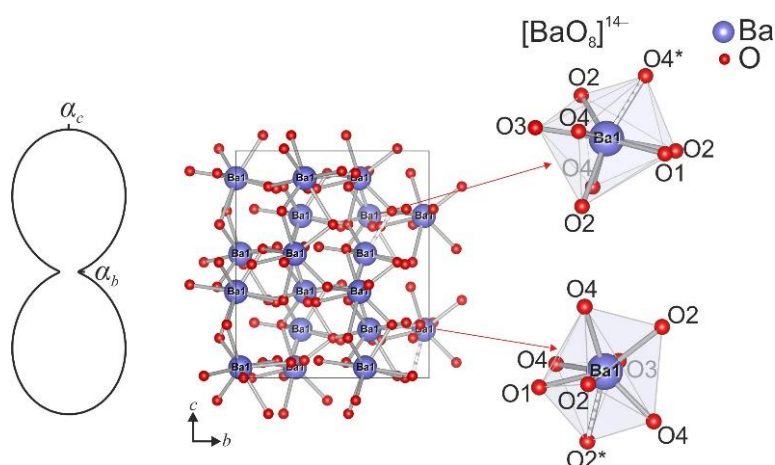


Рисунок 82 – Изображение кристаллической структуры β -BaV₂O₄ в катионных полиэдрах и фигура коэффициентов термического расширения (при 25 °C).

4.2.4.3. Заключение

В результате выполнения настоящей работы, был выявлен резко анизотропный характер термического расширения гексагонального LuBa₃V₉O₁₈, обусловленный кристаллическим строением. Максимальное расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 32.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 25 °C), т. е. перпендикулярно плоскости нахождения жестких [V₃O₆]³⁻ групп, минимальное – в плоскости ab ($\alpha_a = 3.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 25 °C). Анизотропия расширения уменьшается с увеличением температуры ($\alpha_{\max} / \alpha_{\min} = 9$ при 25 °C, $\alpha_{\max} / \alpha_{\min} = 6$ при 800 °C). LuBa₃V₉O₁₈ имеет большие значения α_V и $\alpha_{\max} / \alpha_{\min}$, чем α -BaV₂O₄, и меньшие, чем β -BaV₂O₄, что обусловлено особенностями распределения связей Ba–O и наличием в структуре LuBa₃V₉O₁₈ более сильных связей Lu³–O, чем Ba²⁺–O.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании синтеза и исследований более 200 образцов боратов автором были обнаружены и получены 2 новых бората, один из которых относится к новому структурному типу и оба – к перспективному классу люминофоров, расшифрована кристаллическая структура нового бората, уточнены структуры 3 боратов, исследованы люминесцентные свойства одного ряда твердых растворов, магнитные микроструктура и свойства 3 боратов, исследовано термическое поведение 10 боратов, включая происходящие с ростом температуры фазовые переходы I и II рода, полиморфные превращения, окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , определены коэффициенты термического расширения, включая главные значения тензора для 10 боратов, дана структурная трактовка термического расширения каждого исследованного объекта.

Представляется возможным выделить следующие основные результаты, полученные в ходе выполнения настоящей работы:

1. Как уже было отмечено, до настоящей работы высокотемпературная кристаллохимия Fe-содержащих боратов оставалась неизученной, потому на восполнение данного «пробела» была отчасти направлена настоящая работа, в рамках которой впервые комплексом *in situ* методов терморентгенографии, термического анализа и мёссбауэровской спектроскопии было исследовано термическое поведение FeBO_3 , Fe_3BO_6 , вонсенита $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и халсита $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, что позволило выявить и исследовать магнитные фазовые переходы, окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , а также их влияние на термическое поведение. А именно:
 - 1.1. По данным низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии в Fe_3BO_6 уточнено упорядочение атомов Fe^{3+} по позициям, его спиновое состояние, а также температуры магнитного фазового перехода типа «антиферромагнетик-парамагнетик». Методом терморентгенографии вблизи магнитных фазовых переходов на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки и объема FeBO_3 и Fe_3BO_6 были обнаружены «особые» точки – перегибы, – учет которых при аппроксимации параметров способствовал выявлению скачкообразного изменения коэффициентов термического расширения, что согласуется с термодинамикой фазовых переходов II рода о скачкообразном изменении производных II порядка, к которым относятся и коэффициенты термического расширения.
 - 1.2. Исследованы ромбический вонсенит $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и моноклинный халсит $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$. По данным методов

мёссбауэровской спектроскопии, монокристалльного рентгеноструктурного анализа и Ритвельда в широком интервале температур уточнены кристаллические структуры этих оксоборатов, распределение атомов Fe и Sn по позициям, их степень окисления, спиновое состояние и координационное окружение. Формулы боратов на основании данных химического анализа рассчитаны с учетом структурных и мёссбауэровских данных. Методом мёссбауэровской спектроскопии определена температура окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . Согласно данным терморентгенографии, оба бората в результате окисления претерпевают деформации структуры, приводящие к твердофазному разложению на гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и варвикит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, что происходит вследствие отсутствия компенсации избыточного положительного заряда ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Эти процессы приводят к уменьшению объема ячейки и замедлению объемного термического расширения вследствие меньшего размера иона Fe^{3+} по сравнению с ионом Fe^{2+} . Различие в анизотропии термического расширения этих оксоборатов обусловлено распределением в них цепей и слоев из оксоцентрированных полиэдров $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$. Впервые в халсите было обнаружено частичное магнитное упорядочение с $T_c \approx 110^\circ\text{C}$, обуславливающее резкое изменение коэффициентов термического расширения.

2. Впервые изучено термическое расширение всех полиморфных модификаций LuBO_3 , а также методом Ритвельда впервые уточнена кристаллическая структура незакаливаемого полиморфа ВТ- LuBO_3 (при 1100°C). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$ ($a = 12.0563(3)$, $b = 6.9997(2)$, $c = 9.1989(2)$ Å, $\beta = 115.39(1)^\circ$, $V = 701.28(3)$ Å³), структура сложена искаженными полиэдрами $[\text{LuO}_8]^{13-}$ и $[\text{BO}_4]^{5-}$, которые были также подтверждены и методом рамановской спектроскопии (при 1100°C). Сделан вывод, что быстро протекающий обратимый фазовый переход $\pi \leftrightarrow \text{BT-LuBO}_3$ является изосимметричным, и предположено, что ВТ-фаза может рассматриваться как промежуточная в серии обратимых фазовых переходов I рода в LuBO_3 $\pi \leftrightarrow \text{BT} \leftrightarrow \beta$ (кальцитоподобная).
3. В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружены и синтезированы два новых бората, моноклинный нового структурного типа $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и кубический $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, изоструктурный $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, исследованы термические свойства обоих боратов. Также исследованы люминесцентные свойства твёрдых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$).
- 3.1. Борат $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ кристаллизуется в новом структурном типе пр. гр. $C2/c$: $a = 13.092(3)$, $b = 9.997(2)$, $c = 20.488(4)$ Å, $\beta = 106.82(1)^\circ$, $V = 2566.86(9)$ Å³, $Z = 4$. Структура сложена треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$ и полиэдрами бария. Термическое

расширение резко анизотропно, во всём интервале температур исследования борат испытывает сжатие в направлении, параллельном плоскости наибольшего числа треугольников. При комнатной температуре максимальное расширение наблюдается в направлении, близком к короткой диагонали параллелограмма ac , которое при повышении температуры смещается в направлении, близком к длинной диагонали параллелограмма.

- 3.2. Борат $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ кристаллизуется в пр. гр. $Ia\bar{3}$, $a = 14.1819(3) \text{ \AA}$, $V = 2852.39(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. Структура описана как каркас, сложенный полиэдрами $[\text{BaO}_9]^{16-}$, в каналах которого находятся атомы лутеция. Борокислородные треугольники образуют пироборатные группы $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$. Показано, что наибольший вклад в термическое расширение вносят «мягкие», т. е. наиболее большие и искаженные, полиэдры бария. Получена серия твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$), при накачке 312 нм с увеличением концентрации ионов европия координата цветности CIE смещается из синей области в сторону красной, лучший квантовый выход 17% демонстрирует образец с $x = 0.18$.
4. Сопоставлено термическое расширение содержащих $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$ группы боратов $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$, α - и β - BaV_2O_4 . Максимальное термическое расширение структур этих боратов наблюдается вдоль оси c , т. е. перпендикулярно плоскости нахождения $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$ групп, а минимальное – в плоскости ab , в которой лежат эти жесткие группы. При этом значения коэффициентов термического расширения $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ занимают промежуточное положение между α - и β - BaV_2O_4 , что обусловлено определенной ориентировкой в пространстве менее прочных связей $\text{Ba}\text{--}\text{O}$, а также наличием сильных связей $\text{Lu}\text{--}\text{O}$.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВТ – высокотемпературная (фаза)
- ГМК – горно-металлургический комплекс
- ГЭП – градиент электрического поля
- ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия
- ЗАО – закрытое акционерное общество
- КТР – коэффициент термического расширения
- К.Ч. – координационное число (координационное окружение атома)
- пр. гр. – пространственная группа
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- с. т. – структурный тип
- ТГ – термогравиметрия
- УФ-диапазон – диапазон ультрафиолетового излучения
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre) – Кембриджская база структурных данных
- CIE (фр. Commission internationale de l'éclairage) – Международная комиссия по освещению
- cif (crystal structure information file) – файл разрешения .cif с данными о кристаллической структуре
- COD (Crystallography Open Database) – бесплатная база структурных данных
- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) – база структурных данных неорганических соединений
- REE* (rare earth elements) – условное обозначения редкоземельных элементов
- RGB (red, green, blue – красный, зелёный, синий) – аддитивная цветовая модель, как правило, описывающая способ синтеза цвета для цветовоспроизведения
- wLED (white light emitting diode) – светодиод белого свечения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бубнова, Р. С. Уточнение кристаллической структуры $(\text{Na,Li})_2\text{V}_2\text{O}_6$ при 293, 600 и 800 К / Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, В. И. Пономарёв // Кристаллография. – 1992. – Т. 37. – №5. – С. 1139–1142.
- Бубнова, Р. С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов / Р. С. Бубнова, С. К. Филатов. – СПб: Наука, 2008. – 760 с.
- Бучельников, В. Д. Особенности магнитоакустических волн в Fe_3VO_6 / В. Д. Бучельников, Н. К. Даньшин, Д. М. Долгушин, А. И. Изотов, В. Г. Шавров, Л. Т. Цымбал, Т. Takagi // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 10. – С. 1813–1817.
- Вейрتهйм. Г. Эффект Мёссбауэра / Г. Вейртехейм. – М.: Мир, 1966. – 172 с.
- Глазков, В. П. Изменение магнитной структуры FeVO_3 при высоких давлениях / В. П. Глазков, С. Е. Кичанов, Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко, В. А. Соменков // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 76, № 4. – С. 251–253.
- Жуков, Е. А. Изгибные колебания пластин бората железа в магнитном поле / Е. А. Жуков, А. В. Каминский, Ю. И. Щербаков // Вестник ТОГУ. – 2011. – Т. 4, № 23. – С. 47–50.
- Илюхин, А. Б. Кристаллические структуры двойных оксоборатов $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{VO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb , Lu) и $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ / А. Б. Илюхин, Б. Ф. Джурицкий // Журнал неорганической химии. – 1993. – Т. 38. – №6. – С. 917–921.
- Кочарян, К. Н. Субмиллиметровая электродинамика бората железа / К. Н. Кочарян, А. А. Авакян, В. Г. Прпрян, Э. Л. Саркисян, В. Н. Селезнев, В. В. Мальнев, С. В. Ягунов // Физика твердого тела. – 1994. – Т. 3. – С. 839–841.
- Кривовичев, С. В. Типы катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OM}_4]$ в кристаллических структурах неорганических соединений / С. В. Кривовичев, С. К. Филатов, Т. Ф. Семенова // Усп. хим. – 1998. – Т. 67. – №2. – С. 155–174.
- Кривовичев, С. В. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров / С. В. Кривовичев, С. К. Филатов. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. – 200 с.
- Саркисян, В. А. Магнитный коллапс и изменение электронной структуры в антиферромагнетике FeVO_3 при воздействии высокого давления / В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, А. Ф. Кашуба // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 788–793.
- Соколов, Б. Ю. Влияние низкосимметричных механических напряжений на магнитные свойства бората железа / Б. Ю. Соколов // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, № 5. – С. 56–61.

Троян, И. А. Transport and optical properties of iron borate FeBO_3 under high pressures / И. А. Троян, М. И. Еремец, А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутич, В. А. Саркисян // Письма в ЖЭТФ. – 2003. – Т. 78. – № 1. – С. 16–20.

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.

Филатов, С. К. Кристаллохимические принципы и закономерности термических деформаций / С. К. Филатов // ДАН СССР. – 1985. – Т. 280, № 2. – С. 369–372.

Филатов, С. К. Высокотемпературная кристаллохимия / С. К. Филатов. – Л.: Недра, 1990. – 288 с.

Филатов, С. К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры / С. К. Филатов // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 6. – С. 1019–1028.

Фурманова, Н. Г. Кристаллическая структура нового бората бария $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ / Н. Г. Фурманова, Б. А. Максимов, В. Н. Молчанов, А. Е. Кох, Н. Г. Кононова, П. П. Федоров // Кристаллография. – 2006. – Т. 51. – № 2. – С. 248–253.

Хамаганова, Т. Н. Особенности структур и свойства боратов щелочноземельных и редкоземельных металлов / Т. Н. Хамаганова // Известия Академии наук. Серия хим. – 2017. – № 2. – С. 187–200.

Хижный, В. И. Акустическое двулучепреломление при электромагнитном возбуждении звука в кристалле бората железа / В. И. Хижный, А. П. Королук, Т. М. Хижная // Радиофизика твердого тела и плазмы. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 48–51.

Эткинс, П. Физическая химия / П. Эткинс, перевод с английского К. П. Бутина. – М.: Мир, 1980. – 580 с.

Ямнова, Н. А. Распределение катионов Sn , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg в кристаллической структуре халсита / Н. А. Ямнова, М. А. Симонов, Н. В. Белов // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 238. – № 5. – С. 1094–1097.

Abrahams, S. C. Application of normal probability plot analysis to lutetium orthoborate factors and parameters / S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, E. T. Keve // J. Appl. Crystallogr. – 1971. – V. 4. – P. 284–290.

Attfield, J. P. Synthesis, structure and properties of a semivalent iron oxoborate, Fe_2OBO_3 / J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. Greneche, R. Retoux, R. J. Cernik, J. F. Clarke, D. A. Perkins // J. Mater. Chem. – 1999. – V. 9. – P. 205–209.

Bartram, F. The crystal structure of "vaterite"-type rare-earth borates / F. Bartram, E. J. Felten // Rare Earths in Modern Science and Technology, Rare Earth Res. Conf. – 1961. – V. 1. – P. 330–333.

Bekker, T. B. Phase formation in the $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-BaF}_2\text{-BaO}$ system and new non-centrosymmetric solid-solution series $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$ / T. B. Bekker, S. V. Rashchenko, V. V. Bakakin, Yu V. Seryotkin, P. P. Fedorov, A. E. Kokh, S. Yu Stonoga // *Cryst Eng Comm.* – 2018. – V. 14. – P. 6910–6915.

Bergerhoff, G. Sauerstoff als Koordinationszentrum in. Kristallstrukturen / G. Bergerhoff, J. Paeslack // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1968. – Bd. 126. – P. 112–123.

Bovo, L. Special temperatures in frustrated ferromagnets / L. Bovo, M. Twengström, O. A. Petrenko, T. Fennell, M. J. P. Gingras, S. T. Bramwell, P. Henelius // *Nature Communications.* – 2018. – V. 9. – P. 1–8.

Bubnova, R. S. Thermal behaviour of the rigid boron-oxygen groups in the $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ crystal structure / R. S. Bubnova, Ju. F. Shepelev, N. A. Sennova, S. K. Filatov // *Z. für Kristallogr. - Cryst. Mater.* – 2002. – V. 217, № 9. – P. 444–450.

Bubnova, R. S. High-Temperature borate crystal chemistry / R. S. Bubnova, S. K. Filatov // *Zeitschrift Fur Krist.* – 2013. – V. 228. – P. 395–428.

Bubnova, R. Borates—crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations / R. Bubnova, S. Volkov, B. Albert, S. Filatov // *Crystals.* – 2017. V. 7. – P. 1–32.

Bubnova, R. S. RietveldToTensor: program for processing powder X-ray diffraction data under variable conditions / R. S. Bubnova, V. A. Firsova, S. N. Volkov, S. K. Filatov // *Glas. Phys. Chem.* – 2018. – V. 44. – P. 33–40.

Caro, P. E. OM_4 Tetrahedra linkages and the cationic group $(\text{M}0)_n^{n+}$ in rare earth oxides and oxysalts / P. E. Caro // *Journal of the Less Common Metals.* – 1968. – V. 16. – № 4. – P. 367–377.

Denning, J. H. The vibrational spectra and structures of some rare-earth borates / J. H. Denning, S. D. Boss // *Spectrochim. Acta A.* – 1972. – V. 28. – P. 1775–1785.

Diehl, R. Crystal structure refinement of ferric borate, FeBO_3 / R. Diehl, // *Solid State Communications.* – 1975. – V. 17. – P. 743–745.

Douvalis, A. P. Mössbauer and magnetization studies of Fe_3BO_5 / A. P. Douvalis, A. Moukarika, T. Bakas, G. Kallias, V. Papaefthymiou // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14. – P. 3303.

Duan, C. Luminescence properties of efficient X-ray phosphors of $\text{YBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, $\text{LuBa}_3(\text{BO}_3)_3$, $\alpha\text{-YBa}_3(\text{BO}_3)_3$ and LuBO_3 / C. Duan, J. Yuan, J. Zhao // *J. Solid State Chem.* – 2005. – V. 178. – P. 3698–3702.

Duan, C. Luminescent properties of $\text{REBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (RE = Lu, Tb, Gd, Eu) under VUV excitation / C. Duan, J. Yuan, X. Yang, J. Zhao, Y. Fu, G. Zhang, Z. Qi, Z. Shi // *J. Phys. Appl. Phys.* – 2005. – V. 38. – P. 3576.

Duan, C. Luminescent properties and electronic structures of rare earth and alkaline earth borates of $\text{REBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (RE=Lu, Y) / C. Duan, X. Wang, J. Zhao // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 023501–1– 023501-5.

Duan, C. Synthesis, crystal structure and X-ray excited luminescent properties of $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ / C. Duan, W. Li, J. Yuan, J. Zhao. *J. Alloy. Comp.* – 2008. – V. 458. – P. 536–541.

Duke, A. C. $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$ - a high symmetry, narrowemitting blue phosphor for wide-gamut white lighting / A. C. Duke, S. Hariyani, J. Brgoch // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30, № 8. – P. 2668–2675.

Eakle, A. S. Vonsenite: A preliminary note on a new mineral from Riverside, California / A. S. Eakle // *American Mineralogist.* – 1920. – V. 5. – P. 141–143.

Ehrenfest, P. Phasenumwandlungen im weblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singullaritaeten des thermodynamischen Potentiales / P. Ehrenfest // *Proceedings Royal Acad. Amsterdam.* – 1933. – V. 36. – P. 153–157.

Eibschütz, M. Critical-Point Behavior of FeBO_3 Single Crystals by Mössbauer Effect / M. Eibschütz, L. Pfeiffer, J. W. Nielsen // *Journal of Applied Physics.* – 1970. – V. 41. – P. 1276.

Emme, H. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the New Orthorhombic Rare-Earth meta-Oxoborates $\text{RE}(\text{BO}_2)_3$ (RE = Dy – Lu) / H. Emme, T. Nikelski, T. Schleid, R. Pöttgen, M. H. Möller, H. Huppertz // *Zeitschrift für Naturforschung B.* – 2004. – V. 59, № 2. – P. 202–215.

Emme, H. Associating borate and silicate chemistry by extreme conditions: high-pressure synthesis, crystal structure and properties of the new borates $\text{RE}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (RE = Er - Lu) / H. Emme, M. Valldor, R. Pöttgen, H. Huppertz // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – №10. – P. 2707–2715.

Filatov, S. The crystal structure of high-temperature $\alpha\text{-CsB}_5\text{O}_8$ modification at 20, 300, and 500 °C / S. Filatov, R. Bubnova, Y. Shepelev, J. Anderson, Y. Smolin // *Cryst. Res. Technol.* – 2005. – V. 40. – P. 7–20.

Freitas, D. C. Planar magnetic interactions in the hulsite-type oxyborate $\text{Co}_{0.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ / D. C. Freitas, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, C. B. Pinheiro, J. A. L. C. Resende, G. G. Eslava, L. Ghivelder // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 174403.

Fukami, S. Magnetization switching by spin–orbit torque in an antiferromagnet–ferromagnet bilayer system / S. Fukami, C. Zhang, S. DuttaGupta, A. Kurenkov, H. Ohno // *Nature Materials.* – 2016. – V. 15, № 5. – P. 535–541.

Gao, Y. Uniform and well-dispersed LuBO_3 hollow microspheres: synthesis, formation and photoluminescence properties / Y. Gao, B. Xu, F. Ai, G. Zhao, Y. Bi, L. Huang, F. Ding, Y. Sun, Z. Xu // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2018. – V. 18, № 5. – P. 8302–8306.

Gavriliuk, A. G. High-Pressure Magnetic Properties and P-T Phase Diagram of Iron Borate / A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin, V. A. Sarkissian, S. G. Ovchinnikov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2005. – V. 100, № 4. – P. 688–696.

Gomonay, E. V. Spintronics of antiferromagnetic systems / E. V. Gomonay, V. M. Loktev // *Low Temperature Physics*. – 2014. – V. 40. – P. 17–35.

Gražulis, S. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, A. LeBail // *Nucleic Acids Research*. – 2012. – V. 40. – P. D420–D427.

Greedan, J. E. Geometrically frustrated magnetic materials / J. E. Greedan // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 37–53.

Greedan, J. E. Geometrically Frustrated Magnetic Materials / J. E. Greedan // *Functional Oxides*, Chapter 2. – 2010. – P. 41–117.

Guebous, L. Luminescence of Ce^{3+} traces in Pr^{3+} -doped LuBO_3 and YBO_3 orthoborates / L. Guebous, O. Krachni // *Radiat. Eff. Defects Solids*. – 2006. – V. 161. – P. 199–206.

Hazen, R. M. Temperature, pressure and composition: Structurally analogous variables / R. M. Hazen // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1977. – V. 1. – P. 83–94.

Hazen, R. M. Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals // R. M. Hazen, C. T. Prewitt // *Am. Mineral.* – 1977. – V. 62. – P. 309–315.

Hazen, R. M. Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure / R. M. Hazen, L. W. Finger. – Chichester and New York (John Wiley and Sons Ltd.), 1982. – 231 p.

Hazen, R. M. Systematics of high-pressure silicate structures / R. M. Hazen, L. W. Finger // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2000. – V. 41. – P. 123–156.

Hawthorne, F. C. The crystal chemistry of boron / F. C. Hawthorne, P. C. Burns, J. D. Grice // *Rev. Miner.* – 1996. – V. 33. – P. 41–116.

Hermus, M. Tunable optical properties and increased thermal quenching in the blue-emitting phosphor series: $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0-1$) / M. Hermus, P. C. Phan, A. C. Duke, J. Brgoch // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 5267–5275.

Höppe, H. A. Recent developments in the field of inorganic phosphors / H. A. Höppe // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 3572–3582.

Huang, K. Statistical Mechanics, 2nd ed. / K. Huang. – New York: John Wiley, 1987. – 432 P.

Huang, X. A high-efficiency, broadband-excited cyan-emitting $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ phosphor for near-UV-pumped white light-emitting diodes / X. Huang, H. Guo, L. Sun, T. Sakthivel, Y. Wu // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 787. – P. 865–871.

Hübner, K.-H. Phase relationships in $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system / K.-H. von Hübner, N. Jahrb // *Mineral., Monatsh.* – 1969. – V. 111. – P. 335–340.

Inorganic Crystal Structure Database [Электронный ресурс]. – FIZ Karlsruhe GmbH. – Режим доступа: <https://www.fiz-karlsruhe.de/en/produkte-und-dienstleistungen/inorganic-crystal-structure-database-icsd>.

Ito, K. Structure refinement of beta- BaB_2O_4 / K. Ito, F. Marumo, M. Ohgaki, K. Tanaka // *Research Lab. on Eng. Materials: Tokyo Institute of Technology Report.* – 1990 – V. 15. – P. 1–11.

Knopf, A. Two new boron minerals of contact-metamorphic origin / A. Knopf, W. T. Schaller // *American Journal of Science.* – 1908. – V. 175. – P. 323–331.

Knyazev, Yu. V. Effect of the magnetic frustrations on magnetism Fe_3BO_5 and Co_3BO_5 ludwigites / Yu. V. Knyazev, N. V. Kazak, I. I. Nazarenko, S. N. Sofronova, N. D. Rostovtsev, J. Bartolome, A. S. Arauzo, G. Ovchinnikov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2019. V. 474. – P. 493–500.

Knyrim, J. S. Synthesis and crystal structure of the high-pressure iron borate $\alpha\text{-FeB}_2\text{O}_4$ / J. S. Knyrim, H. Huppertz // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2008. – V. 181. – P. 2092–2098.

Knyrim, J. S. High-pressure synthesis and characterization of the alkaline earth borate $\beta\text{-BaB}_4\text{O}_7$ / J. S. Knyrim, R. Römer, W. Schnick, H. Huppertz // *Solid State Sciences.* – 2009. – V. 11, № 2. – P. 336–342.

Konnert, J. A. Crystal structure and cation distribution of hulsite, a tin-iron borate / J. A. Konnert, D. A. Appleman, J. R. Clark // *American Mineralogist.* – 1976. – V. 61. – P. 116–122.

Krause, L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – V. 48. – P. 3–10.

Kriz, H. M. On the crystal structure of YBO_3 , a vaterite-type borate / H. M. Kriz, P. J. Bray // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 51. – P. 3624–3625.

Krivovichev, S. V. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds / S. V. Krivovichev, O. Mentré, O. I. Siidra, M. Colmont, S. K. Filatov // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113, № 8. – P. 6459–6535.

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. B.* – 1969. – V. 25. – P. 2153–2154.

Krüger, J. $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$: Synthese und Strukturuntersuchung / J. Krüger, Hk. Müller-Buschbaum // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1984. – V. 512, № 5. P. 59–64.

Laperches, J. P. Spectres d'absorption infrarouge de borates de terres rares / J. P. Laperches, P. Tarte // *Spectrochim. Acta.* – 1966. – V. 22. – P. 1201–1210.

Larrea, J. J. Magnetism and charge ordering studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy / J. J. Larrea, D. R. Sánchez, F. J. Litterst, E. M. Baggio-Saitovitch, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 174452.

Leng, Z. Facile controlled synthesis different morphologies of $\text{LuBO}_3\text{:Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Tb) phosphors and tunable luminescent properties / Z. Leng, H. Xiong, L. Li, N. Zhang, Y. Liu, S. Gan // *J. Alloy. Comp.* – 2015. – V. 646. – P. 632–638.

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.

Levin, E. M. Polymorphism of ABO_3 type rare earth borates / E. M. Levin, R. S. Roth, J. B. Martin // *Am. Mineral.* – 1961. – V. 46. – P. 1030–1055.

Li, Z. Mixed valence of iron in natural vonsenite / Z. Li, J. G. Stevens, Y. Zhang, Y. Zeng // *Hyperfine Interact.* – 1994. – V. 83. – P. 489–494.

Li, S. Co-pyrolysis synthesis of Fe_3BO_6 nanorods as high performance anodes for lithium-ion batteries / S. Li, L. Xu, Y. Zhai, H. Yu // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 8245–8249.

Li, B. High-efficiency cubic-phased blue-emitting $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}\text{:Ce}^{3+}$ phosphors for ultraviolet-excited white-light-emitting diodes / B. Li, G. Annadurai, L. Sun, J. Liang, S. Wang, Q. Sun, X. Huang // *Opt. Lett.* – 2018. – V. 43. – P. 5138–5141.

Liu, L. $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, a Member of the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ Family, Featuring a Layer Framework / L. Liu, Y. Yang, X. Dong, C. Lei, S. Han, S. Pan // *European journal of inorganic chemistry.* – 2015. – V. 2015, № 20. – P. 3328–3335.

Maignan, A. Charge ordering and multiferroicity in Fe_3BO_5 and Fe_2MnBO_5 oxyborates / A. Maignan, F. Lainé, A. Guesdon, S. Malo, F. Damay, C. Martin // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2017. – V. 246. – P. 209–213.

Makram, H. Phase relations in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ and its application in single crystal growth of FeBO_3 / H. Makram, L. Touron, J. Lories // *Journal of Crystal Growth.* – 1972. – V. 13/14. – P. 585–587.

Medrano, C. P. C. Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ / C. P. C. Medrano, D. C. Freitas, D. R. Sanchez, C. B. Pinheiro, G. G. Eslava, L. Ghivelder, M. A. Continentino // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91. – P. 054402.

Medrano, C. P. C. Magnetic frustration in low-dimensional substructures of hulsite $\text{Ni}_{5.15}\text{Sn}_{0.85}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ / C. P. C. Medrano, D. C. Freitas, E. C. Passamani, J. A. L. C. Resende, M.

Alzamora, E. Granado, C. W. Galdino, E. Baggio-Saitovitch, M. A. Continentino, D. R. Sanchez // *Phys. Rev. B.* – 2018. – V. 98. – P. 054435.

Mighell, A. D. The crystal structure of the high temperature form of barium borate, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ / A. D. Mighell, A. Perloff, S. Block // *Acta Crystallogr.* – 1966 – V. 20. – P. 819–823.

Mikami, M. Theoretical Approach for White-LED Phosphors: from Crystal Structures to Optical Properties / M. Mikami, N. Kijima, B. Bertrand, M. Stankovski, X. Gonze // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2011. – V. 18. – P. 102001.

Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – V. 44. – P. 1272–1276.

Morgan, P. E. D. Crystal structure of YSiO_2N and a reappraisal of the “vaterite” type, YBO_3 / P. E. D. Morgan, P. J. Carroll, F. F. Lange // *Materials Research Bulletin.* – 1977. – V. 12. – P. 250–251.

Neumair, S. C. High-pressure syntheses, crystal structures, and properties of the transition metal borates $\beta\text{-MB}_4\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) / S. C. Neumair, J. S. Knyrim, R. Glaum, H. Huppertz // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635. – P. 2002–2008.

Neumair, S. C. Synthesis and Crystal Structure of the High-pressure Iron Borate $\beta\text{-FeB}_2\text{O}_4$ / S. C. Neumair, R. Glaum, H. Huppertz // *Z. Naturforsch.* – 2009. – V. 64b. – P. 883–890.

Ohashi, Y. Refinement of the crystal structure of sanidine at 25 and 400 °C / Y. Ohashi, L. W. Finger // *Carnegie Inst. Wash. Year Book.* – 1974. – V. 73. – P. 539–544.

Petríček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General feature / V. Petríček, M. Dušek, L. Palatinus // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* – 2014. – V. 229, № 5. – P. 345–352.

Pimputkar, S. Prospects for LED lighting / S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura // *Nat. Photon.* – 2009. – V. 3. – P. 180–182.

Pitscheider, A. The crystal structure of $\pi\text{-ErBO}_3$: new single-crystal data for an old problem / A. Pitscheider, R. Kaindl, O. Oeckler, H. Huppertz // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184. – P. 149–153.

Potapkin, V. The ^{57}Fe Synchrotron Mossbauer Source at the ESRF / V. Potapkin, A. I. Chumakov, G. V. Smirnov, J. P. Celse, R. Rüffer, C. McCammon, L. Dubrovinsky // *J. Synchrotron Rad.* – 2012. – V. 19. – P. 559–569.

Ram, S. Synthesis of Norbergite Fe_3BO_6 of Single Crystallites from a Borate Glass / S. Ram, K. Kumari, R. K. Kotnala // *Transactions of the Indian Ceramic Society.* – 2010. – V. 69, № 3. – P. 165–170.

Ribbe, P. H. The albite structures / P. H. Ribbe, H. D. Megaw, W. H. Taylor, R. B. Ferguson, R. J. Traill // *Acta Crystallogr. B.* – 1969. – V. 25. – P. 1503–1518.

- Robbins, C. R. Phase Transformation in Barium Tetraborate / C. R. Robbins, E. M. Levin // *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem.* – 1969. – V. 73A, № 6. – P. 615–620.
- Saito, T. The anomalous thermal expansion of hematite at a high temperature / T. Saito // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1965. – V. 38, № 1. – P. 2008–2009.
- Sasaki, A., Himeda, A., Konaka, H., Muroyama, N. // *Rigaku J.* – 2010. – V. 26. – P. 10–14.
- Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Cryst. A.* – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751–767.
- Shepelev, Y. F. LiB_3O_5 crystal structure at 20, 227 and 377 °C / Y. F. Shepelev, R. S. Bubnova, S. K. Filatov, N. A. Sennova, N. A. Pilneva // *J. Solid State Chem.* – 2005. – V. 178. – P. 2987–2997.
- Shimomura, S. Structural properties of a mixed valence compound Fe_2BO_4 / S. Shimomura, S. Nakamura, N. Ikeda, E. Kaneko, K. Kato, K. Kohn // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2017. – V. 310, № 2. – P. 793–795.
- Smith, D. L. $^{119\text{m}}\text{Sn}$ Mössbauer spectra of tin-containing minerals / D. L. Smith, J. J. Zuckerman // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* – 1967. – V. 29. – P. 1203–1210.
- Stein, W. Structural investigations of the tetraborates MB_4O_7 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / W. Stein, J. Liebertz, P. Becker, L. Bohatý, M. Braden // *Eur. Phys. J. B.* – 2012. – V. 85. – P. 236.
- Stone-Sundberg, J. L. Nonlinear optical borate crystal $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ / J. L. Stone-Sundberg, D. A. Keszler, G. Aka, A. Kahn–Harari, T. A. Reynold // *Proceedings of Growth, Fabrication, Devices, and Applications of Laser and Nonlinear Materials.* – 2001. – V. 4268. – P. 175–179.
- Swinnea, J. S. Crystal structure and Mossbauer spectrum of vonsenite, $2\text{FeO} \cdot \text{FeBO}_3$ / J. S. Swinnea, H. Steinfink // *American Mineralogist.* – 1983. – V. 68. – P. 827–832.
- Sun, Z. Electronic structure and luminescent properties of Ce^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$, a high-efficient blue-emitting phosphor / Z. Sun, Z. Zhu, Z. Guo, Z.-C. Wu, Z. Yang, T. Zhang, X. Zhang // *Ceram. Int.* – 2019. – V. 45. – P. 7143–7150.
- Takéuchi, Y. The Crystal Structures of Warwickite, Ludwigite and Pinakiolite / Y. Takéuchi, T. Watanabe, T. Ito // *Acta Cryst.* – 1950. – V. 3. – P. 98–107.
- Takéuchi, Y. The crystal structure of vonsenite / Y. Takéuchi // *Mineral. J.* – 1956. – V. 2. – P. 19–26.
- Taroni, A. Universal window for two-dimensional critical exponents / A. Taroni, S. T. Bramwell, P. C. W. Holdsworth // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20, № 3. – P. 275233.
- Tian, J. Highly active Fe_3BO_6 as an anode material for sodium-ion batteries / J. Tian, B. Wang, F. Zhao, X. Ma, Y. Liu, H. K. Liu, Z. Huang // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 4698–4701.

Trachenko, K. First-principles calculations of structural changes in B_2O_3 glass under pressure / K. Trachenko, V. V. Brazhkin, G. Ferlat, M. T. Dove, E. Artacho // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 172102.

Jakobsson, L. K. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of the B_2O_3 -FeO- Fe_2O_3 - Nd_2O_3 System for Recycling of NdFeB Magnet Scrap / L. K. Jakobsson, G. Tranell, In-Ho Jung // *Metall and Materi Trans B.* – 2017. – V. 48. – P. 60–72.

Jungwirth, T. Antiferromagnetic spintronics / T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, J. Wunderlich // *Nature Nanotechnology.* – 2016. – V. 11, № 3. – P. 231–241.

Weir, C. E. Infrared spectra of the crystalline inorganic borates / C. E. Weir, R. A. Schroeder // *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – P. 465–487.

Whangbo, M.-H. Theoretical Investigation of the Spin Exchange Interactions and Magnetic Properties of the Homometallic Ludwigite $Fe_3O_2BO_3$ / M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, J. Dumas, M. A. Continentino // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 2193–2201.

White, J. G. Fe_3BO_6 , a borate isostructural with the mineral norbergite / J. G. White, A. Miller, R. E. Nielsen // *Acta Cryst.* – 1965. – V. 19. – P. 1060–1061.

Winter, J. K. A high-temperature study of the thermal expansion and the anisotropy of the sodium atom in low albite / J. K. Winter, S. Ghose, F. P. Okamura // *Am. Mineral.* – 1977. – V. 62. – P. 921–931.

Wolfe, R. Magnetization and Mossbauer effect in single crystal Fe_3BO_6 / R. Wolfe, R. D. Pierce, M. Eibschütz, J.W. Nielsen // *Solid State Communications.* – 1969. – V. 7. – P. 949–952.

Wu, Y. Research on phase transition behavior of lutetium orthoborate $LuBO_3$ / Y. Wu, D. Ding, S. Pan, F. Yang, G. Ren // *Phase Transitions.* – 2011. – V. 84. – P. 315–324.

Wu, Y. Effects of scandium substitution on the crystal structure and luminescence properties of $LuBO_3:Ce^{3+}$ / Y. Wu, G. Ren, D. Ding, S. Pan, F. Yang // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V. 194. – P. 151–156.

Vallejo, E. Spin ordering in three-leg ladders in Ludwigite systems / E. Vallejo, M. Avignon // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2007. – V. 310. – P. 1130–1132.

Yang, J. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $LuBO_3:Tb^{3+}$ microflowers / J. Yang, C. Zhang, L. Wang, Z. Hou, S. Huang, H. Lian, J. Lin // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 2672–2680.

Zhao, S. $Ba_3Y_2B_6O_{15}$, a novel cubic borate / S. Zhao, J. Yao, G. Zhang, P. Fu, Y. Wu // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 2011. – V. 67. – P. i39–i41.

Zhang, Z.-J. Low-temperature vaterite-type LuBO_3 , a vacancy-stabilized phase synthesized at high temperature / Z.-J. Zhang, T.-T. Jin, M.-M. Xu, Q.-Z. Huang, M.-R. Li, J.-T. Zhao // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – P. 969–975.

Zhang, X. Luminescent properties and energy transfer studies of color-tunable $\text{LuBO}_3\text{:Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphors / X. Zhang, X. Fu, J. Song, M. Gong // *Mater. Res. Bull.* – 2016. – V. 80. – P. 177–185.

Xiao, Y. Highly Efficient Green-Emitting Phosphors $\text{Ba}_2\text{Y}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ with Low Thermal Quenching Due to Fast Energy Transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} / . Xiao, Z. Hao, L. Zhang, W. Xiao, D. Wu, X. Zhang, G.-H. Pan, Y. Luo, J. Zhang // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, № 8. – P. 4538–4544.

Xiao, Y. An efficient blue phosphor $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}\text{:Ce}^{3+}$ stabilized by La_2O_3 : Photoluminescence properties and potential use in white LEDs / Y. Xiao, Z. Hao, L. Zhang, H. Wu, G.-H. Pan, X. Zhang, J. Zhang // *Dyes and Pigments.* – 2018. – V. 154. – P. 121–127.

Xiao, Y. An efficient green phosphor of Ce^{3+} and Tb^{3+} -codoped $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ and a model for elucidating the high thermal stability of the green emission / Y. Xiao, Z. Hao, L. Zhang, X. Zhang, G.-H. Pan, H. Wu, H. Wu, Y. Luo, J. Zhang // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2018. – V. 6, № 22. – P. 5984–5991.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Статьи по теме диссертационной работы в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, систем цитирования Web of Science и Scopus, тезисы докладов

1. Biryukov, Y. P. Investigation of thermal behavior of mixed-valence iron borates vonsenite and hulsite containing $[OM_4]^{n+}$ and $[OM_5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis / Y. P. Biryukov, A. L. Zinnatullin, R. S. Bubnova, F. G. Vagizov, A. P. Shablinskii, S. K. Filatov, V. V. Shilovskikh, I. V. Pekov // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2020. – B 76. – P. 543–553.
2. Biryukov, Y. P. Thermal behavior of polymorphic modifications of $LuBO_3$ / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, M. G. Krzhizhanovskaya, S. K. Filatov, A. V. Povolotskiy, V. L. Ugolkov // Solid State Sciences. – 2020. – V. 99. – P. 106061.
3. Biryukov, Y. P. Synthesis, crystal structures and thermal expansion of novel lutetium-barium borates / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Acta Cryst. – 2019. – A75. – e267.
4. Filatov, S.K. The novel borate $Lu_5Ba_6B_9O_{27}$ with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion / S. K. Filatov, Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, A. P. Shablinskii // Acta Cryst. – 2019. – B75. – P. 697–703.
5. Biryukov, Y. P. Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate $Lu_2Ba_3B_6O_{15}$ / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, M. G. Krzhizhanovskaya, S. K. Filatov // Mat. Chem. Phys. – 2019. – V. 229. P. 355–361.
6. Бирюков, Я. П. Термическое поведение антиферромагнетиков $FeBO_3$ и Fe_3BO_6 при отрицательных температурах / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, Н. В. Дмитриева, С. К. Филатов // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45. – С. 184–188.
7. Biryukov, Y. P. Thermal expansion anisotropy of $LuBa_3B_9O_{18}$ borate composed of isolated rigid B_3O_6 groups / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, S. K. Filatov, V. L. Ugolkov // Mat. Chem. Phys. – 2018. – V. 219 – P. 233–241.
8. Бирюков, Я. П. Термическое расширение антиферромагнетиков $FeBO_3$ и Fe_3BO_6 вблизи температуры Нееля / Я. П. Бирюков, С. К. Филатов, Ф. Г. Вагизов, А. Л. Зинатуллин, Р. С. Бубнова // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59. – 2041–2048.
9. Бирюков, Я. П. Синтез и термическое поведение оксобората $Fe_3O_2(BO_4)$ / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, А. Г. Гончаров // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – С. 284–290.
10. Зиннатуллин, А. Л. Исследование эффекта мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn в халсите / А. Л. Зиннатуллин, Я. П. Бирюков, Ф. Г. Вагизов // Сборник тезисов докладов

- всероссийской молодежной геологической конференции памяти В. А. Глебовицкого, г. Санкт-Петербург. – 2020 – С. 98–100.
11. Бирюков, Я. П., Бораты систем $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$: новые фазы, термические, магнитные и люминесцентные свойства / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов // XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых: Сборник тезисов докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 05.12.2019–06.12.2019. – 2019 – С. 21–22.
 12. Biryukov, Y. P. Synthesis, crystal structures and thermal expansion of novel lutetium-barium borates / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Book of abstracts of 32nd European Crystallographic Meeting (ECM 32), Vienna Austria, 18.08.2019–23.08.2019. – 2019. – P. 253.
 13. Biryukov, Y. P. Investigation of thermal behavior of synthetic (FeBO_3 , Fe_3BO_6) and natural (vonsenite, hulsite) iron-containing borates by high-temperature X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy over a wide temperature range // Y. P. Biryukov, S. K. Filatov, F. G. Vagizov, A. L. Zinnatullin, R. S. Bubnova, I. V. Pekov // Book of abstracts of XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals, Apatity, 2019. – 2019 – P. 100.
 14. Бирюков, Я. П. Анизотропия термического расширения FeBO_3 , Fe_3BO_6 и $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ / Я. П. Бирюков, А. Л. Зиннатуллин, Ф. Г. Вагизов, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, В. Л. Уголков // Сборник тезисов XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова, г. Санкт-Петербург, 2018. – 2018. – С. 111.
 15. Дмитриева, Н. В. Синтез и термическое поведение минералоподобных синтетических боратов FeBO_3 и Fe_3BO_6 при отрицательных температурах / Н. В. Дмитриева, Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов // Сборник тезисов XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова, г. Санкт-Петербург, 2018. – 2018 – С. 115.
 16. Шаблинский, А. П. Кристаллическая структура и термическое поведение бората железа смешанной степени окисления вонсенита / А. П. Шаблинский, Я. П. Бирюков, С. К. Филатов, Р. С. Бубнова, В. В. Шиловских // Сборник тезисов XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные

- материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова, г. Санкт-Петербург, 2018. – 2018 – С. 122.
17. Зиннатуллин, А. Л. Мёссбауэровские исследования вонсенита ($\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$) в широком интервале температур / А. Л. Зиннатуллин, Я. П. Бирюков, А. П. Шаблинский, Ф. Г. Вагизов // Сборник тезисов III Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», г. Казань, 29.10.2018–31.10.2018. – 2018. – С. 240.
 18. Бирюков, Я. П. Кристаллическая структура и термическое поведение природоподобных полиморфных модификаций бората LuVO_3 , обладающих люминесцентными и сцинтилляционными свойствами / Я. П. Бирюков // Молодые, дерзкие, перспективные, г. Санкт-Петербург, 24.09.2018. – 2018. – С. 142–144.
 19. Бирюков, Я. П. Проявление магнитных фазовых переходов на температурной зависимости параметров кристаллической решетки в Fe-содержащих соединениях / Я. П. Бирюков, А. Л. Зиннатуллин, С. К. Филатов, Ф. Г. Вагизов, Р. С. Бубнова // Терморентгенография и рентгенография наноматериалов: Труды Всероссийской школы-семинара для молодых ученых и аспирантов, Екатеринбург, 03.04.2018–06.04.2018. – 2018 – С. 125–127.
 20. Бирюков, Я. П. Синтез и термическое поведение $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, В. Л. Уголков // Сборник тезисов IX Национальной кристаллохимической конференции, г. Суздаль, 04.06.2018–08.06.2018. – 2018. – С. 118.
 21. Бирюков, Я. П. Исследование бората железа смешанной валентности – халсита – методом терморентгенографии / Я. П. Бирюков, А. П. Шаблинский, Р. С. Бубнова, И. В. Пеков, С. К. Филатов // Материалы конференции Минералы: строение, свойства, методы исследования, г. Екатеринбург, 2018. – 2018. – С. 28.
 22. Бирюков, Я. П. Исследование оксобората $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ методами терморентгенографии и мёссбауэровской спектроскопии в широком интервале температур / Я. П. Бирюков // XVI молодежная научная конференция ИХС РАН, г. Санкт-Петербург, 05.12.2017–06.12.2017. – 2017. – С. 36–37.
 23. Biryukov, Y. P. High-temperature Mössbauer spectroscopic and X-Ray diffraction study of $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ / Y. P. Biryukov // Seventh German-Russian Travelling Seminar «Nanomaterial and scattering methods», 10.09.2017–22.09.2017. – 2017. – P. 27.
 24. Biryukov, Y. P. X-Ray diffraction and Mössbauer studies of $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ at different temperatures / Y. P. Biryukov, F. G. Vagizov, R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Ninth

- International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts and Second International Conference on Phosphate Materials, Oxford, 24.07.2017–28.07.2017. – 2017. – P. 117.
25. Бирюков, Я. П. Уточнение кристаллической структуры полиморфных модификаций ортобората LuVO_3 методом Ритвельда / Я. П. Бирюков, М. Г. Кржижановская, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов // Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса, г. Москва, 21.11.2016–26.11.2016. – 2016. – С. 56.
 26. Бирюков, Я. П. Синтез и термическое поведение бората $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ по данным терморентгенографии / Я. П. Бирюков, Е. Н. Богачева, Р. С. Бубнова // Сборник тезисов региональной конференции «Инновационно–технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо–Западного Региона России», г. Санкт-Петербург, 05.10.2016–07.10.2016. – 2016. – С. 22.
 27. Бирюков, Я. П. Синтез нового бората $\text{LuFe}_3(\text{VO}_3)_4$ / Я. П. Бирюков, Е. Н. Богачева, Р. С. Бубнова, И. А. Дроздова // Сборник трудов конференции Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов, г. Санкт-Петербург, 04.03.2016–05.03.2016. – 2016. – С. 17–18.
 28. Бирюков, Я. П. Термические полиморфные переходы и расширение ортобората лютеция / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, М. Г. Кржижановская // Тезисы Региональной конференции – научной школы молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно–технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо–Западного Региона России» – «INNO-TECH 2015», г. Санкт-Петербург, 22.10.2015–23.10.2015. – 2015. – С. 13.
 29. Бирюков, Я. П. Мёссбауэровские исследования оксобората $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_4$: валентное состояние и структурная позиция железа / Я. П. Бирюков // Тезисы XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г. Санкт-Петербург, 10.12.2014–12.12.2014. – 2014. – С. 28–30.
 30. Бирюков, Я. П. Рентгендифракционное и мёссбауэровское изучение $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_4$ / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, А. Г. Гончаров // Тезисы XVIII Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, г. Екатеринбург, 13.10.2014–15.10.2014. – 2014. – С. 17.
 31. Biryukov, Y. P. Synthesis and thermal behavior of $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_4$, the iron oxoborate / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Programme Book of abstracts of International

- conference «Borates, Phosphates 2014», Pardubice, 30.06.2014–04.07.2014. – 2014. – P. 176.
32. Бирюков, Я. П. Синтез и термическое поведение оксобората $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_4$ / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов // Тезисы XIII конференции СНО Геологического Факультета СПбГУ «Геология в различных сферах», г. Санкт-Петербург, 12.04.2014–13.04.2014. – 2014. – С. 25–27.
33. Бирюков, Я. П. Синтез и термическое поведение оксобората $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_4$ по данным терморентгенографии / Я. П. Бирюков // Тезисы Международной конференции – Научной школы молодых ученых «Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники» XIV Молодежная научная конференция ИХС РАН, г. Санкт-Петербург, 04.12.2013–06.12.2013. – 2013. – С. 32.