

На правах рукописи



Бирюков Ярослав Павлович

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Научный руководитель:	Бубнова Римма Сергеевна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)
Официальные оппоненты:	Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН) Тойка Александр Матвеевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Защита состоится «16» декабря 2020 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.107.01,
кандидат химических наук



Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Интерес к Fe-содержащим боратам (например, $\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3$, $\text{Fe}^{3+}_3\text{BO}_6$, минералам вонсениту и халситу с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, варвикиту $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$, полиморфам α - и β - $\text{Fe}^{2+}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+}_2\text{B}_2\text{O}_5$) связан с проявлением в них магнитных, магнитоакустических, магнитооптических, электрических, электрохимических и резонансных свойств. Эти соединения являются, преимущественно, антиферромагнетиками, которые в настоящее время активно изучаются в связи с их применением в качестве элементов памяти в ячейках магниторезистивной памяти с произвольным доступом (MRAM), в областях приборостроения, спинтроники, интегральных схем сверхнизкой мощности и акустоэлектронике. Вонсенит и халсит принадлежат к семейству соединений с 3 Å структурами «обойного» типа, обладают удивительной анизотропией магнитных свойств. Людвигитоподобные бораты, в частности, вонсенит – геометрически-фрустрированные антиферромагнетики, 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), термокристаллохимия Fe-боратов до сих пор оставалась не изученной. Таким образом, настоящая работа направлена на решение фундаментальной научной задачи – исследование взаимосвязи кристаллического строения и термических свойств, степени окисления железа, магнитных фазовых переходов и магнитной микроструктуры Fe-боратов.

Бораты щелочноземельных (Ba) и редкоземельных (Lu^{3+}) металлов, такие как полиморфы LuBO_3 , $\text{LuBa}_3\text{B}_3\text{O}_9$, $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$, $\text{Lu}_5\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_{17}$, допированные Ce^{3+} , Tb^{3+} или Eu^{3+} , проявляют хорошие люминесцентные свойства, используются как RGB-люминофоры в светодиодах белого свечения (wLED). Таким образом, данная работа направлена также на поиск новых фаз, в частности, в системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, исследование их строения, люминесцентных и термических свойств с целью разработки новых оптических материалов – матриц люминофоров.

В настоящей работе в качестве **объектов исследования** выбраны Fe-содержащие бораты $\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3$, $\text{Fe}^{3+}_3\text{BO}_6$, а также минералы вонсенит и халсит (оба – с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$), 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 $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ для исследований были выбраны 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

($\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x$) $_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$), борат $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$, содержащий в своей структуре триборатные кольца $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$ аналогично нелинейно-оптическому BaV_2O_4 , и все три известные полиморфные модификации LuVO_3 .

Целью работы является синтез, исследование термических, магнитных и люминесцентных свойств новых и некоторых известных боратов систем $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. **Основные задачи работы.** 1. Поиск и синтез боратов в системах $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. 2. Исследование термических свойств (фазовые переходы, расчет главных значений тензора термического расширения) методами терморентгенографии и комплексного термического анализа (ДСК, ТГ). 3. Определение и уточнение кристаллических структур вонсенита, ВТ- LuVO_3 , $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ по рентгенодифракционным монокристалльным и порошковым данным. 4. Анализ данных мёссбауэровской спектроскопии (в широком интервале температур) боратов системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, а именно – магнитных микроструктуры и свойств, распределения катионов железа и олова по позициям, их степени окисления, координационного окружения, их изменения с ростом температуры. 5. Допирование $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ионами Eu^{3+} , получение люминесцентных характеристик, выявление корреляций люминесцентных свойств со структурными данными. 6. Выявление обусловленности термического расширения исследуемых соединений особенностями их кристаллической структуры.

Научная новизна. 1. Впервые для Fe-боратов (FeVO_3 , Fe_3VO_6 , минералы вонсенит ($\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13}$) $\sum_{1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})\sum_{1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и халсит ($\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11}$) $\sum_{2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})\sum_{1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$) 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 с привлечением данных мёссбауэровской спектроскопии, а также метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) для расчета химического состава минералов. 2. В системе $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ обнаружены и синтезированы два новых бората (моноклинный, новый структурный тип $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и кубический $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$), расшифрована и уточнена их кристаллическая структура, исследованы термические свойства, а также люминесцентные серии твердых растворов ($\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x$) $_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01-0.375$). 3. Впервые уточнена структура высокотемпературного полиморфа ВТ- LuVO_3 при 1100 °С, исследовано термическое расширение всех трёх полиморфов

LuVO₃. 4. Определены главные значения тензора термического расширения 10 боратов, в том числе главные значения тензора, выявлена структурная обусловленность расширения каждого из боратов.

Практическая значимость работы. Исследуемые в рамках настоящего проекта известные и новые бораты как уже применяются, так и являются перспективными материалами для различных приложений (элементы мёсбауэровских 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-боратов. (2) Для оксобората халсита впервые установлена критическая температура $T_c \approx 110^\circ\text{C}$, 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 $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, один из которых – нового структурного типа. 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 $x = 0.18$. Можно предположить, что бораты обоих семейств, $\text{REE}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и $\text{REE}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$, за счет возможности широкого изоморфного замещения (путем замещения как РЗЭ в самой матрице, так и иона-допанта) могут являться перспективными матрицами для новых люминофоров. (4) Данные о кристаллических структурах $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и вонсенита (при 25 и 125 °C) депонированы в базу CCDC: №№ 1917796, 2004063 и 2009803. (5) Рассчитанные главные значения тензора термического расширения, включая главные значения тензора, включены в базу данных TENSORBASE.

Методы синтеза и исследований. 1. Синтез образцов проводился методами твердофазного синтеза и кристаллизацией из охлажденного расплава в ИХС РАН. 2. Фазовый состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа (дифрактометры Rigaku MiniFlex II Cu K α и Co K α , РЦ СПбГУ «РДМИ»). 3. Расшифровка и уточнение кристаллической структуры вонсенита и $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ осуществлена по монокристалльным

данным (дифрактометр Bruker SMART APEX II, Mo $K\alpha$, 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 Fe и Sn по позициям, определение их степени окисления определялись методом мёссбауэровской спектроскопии в Институте физики К(П)ФУ. 5. Термическое поведение исследовалось методами термического анализа (ДСК + ТГ) на приборе STA 429 CD NETZSCH (ИХС РАН). 6. Химический состав вонсенита и халсита определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в РЦ СПБГУ «Геомодель». 7. Оптические свойства (рамановская спектроскопия, люминесценция) измерялись в РЦ СПБГУ «ОЛМИВ».

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. (№ АААА-А16-116020210282-3) и 2019–н/в (№ 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).

Защищаемые положения:

1. Впервые выявлены корреляции между магнитным фазовым переходом типа «антиферромагнетик-парамагнетик» и температурной зависимостью параметров элементарной ячейки боратов FeVO_3 и Fe_3VO_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 $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ и халсите $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$. В халсите впервые обнаружено частичное магнитное упорядочение с $T_c \approx 110$ °С, приводящее к резкому изменению термического расширения.

3. Фазовый переход π - (с. т. псевдоволластонита) $\leftrightarrow$ ВТ- LuVO_3 (незакаливаемый высокотемпературный полиморф) является обратимым и изосимметричным, а ВТ-фаза может рассматриваться как промежуточная в серии обратимых фазовых переходов I рода в LuVO_3 $\pi \leftrightarrow \text{ВТ} \leftrightarrow \beta$ (кальцитоподобная). Модель для уточнения моноклинной кристаллической структуры незакаливаемого ВТ-полиморфа LuVO_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 $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 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 лютеция 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 сотрудниками с использованием современной сертифицированной аппаратуры; (2) изучением термического поведения 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.

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

Результаты работы были представлены на более чем 20 конференциях различного уровня, например, таких как 32nd European Crystallographic Meeting ECM 32 (Vienna, Austria, 2019), XVIII (Екатеринбург, 2014) и XIX (Апатиты, 2019) Международные совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, Borate Phosphate 9th (Oxford, 2017) и других.

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 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01-0.375$)), выполнении рентгенофазового анализа всех образцов с последующим определением фазового состава, параметров элементарной ячейки, обработке данных терморентгенографии в программных комплексах методом Ритвелда с последующим уточнением кристаллической структуры в широком интервале температур. Данные

термического анализа, мёссбауэровской и рамановской спектроскопии, определение и расчет химического состава, решение кристаллических структур по порошковым и монокристалльным рентгендифракционным данным интерпретировались при непосредственном участии автора работы. Также автор участвовал в обсуждении и постановке задач для исследований. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводились совместно с научным руководителем и соавторами совместных публикаций.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов, перечня сокращений, списка цитируемой литературы и двух приложений. Глава 1 посвящена обзору литературы, глава 2 – описанию экспериментальной части выполнения работы, главы 3 и 4 – изложению основных результатов исследований. Объем диссертации составляет 158 страниц, 82 рисунка, 51 таблица, перечень сокращений и список библиографических ссылок из 21 и 136 наименований, соответственно.

Благодарности. Автор глубоко признателен своим научным руководителям и учителям, д.х.н. Римме Сергеевне Бубновой и д.г.-м.н., проф. Станиславу Константиновичу Филатову (ИНоЗ 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 ИХС РАН – к.г.-м.н., с.н.с. А.П. Шаблинскому за проведение монокристалльных экспериментов, обработку данных и обучение рентгеноструктурному анализу, н.с. В.А. Фирсовой за консультации по обработке экспериментальных данных в программе 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 (ИНоЗ 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. Уголку (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 (МГУ). Спектрально-оптические свойства (рамановская спектроскопия, люминесценция) не могли бы быть измерены без участия д.ф.-м.н., доц. А.В. Поволоцкого (ИХ СПбГУ) и к.ф.-м.н. И.Е. Колесникова (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ»). Также автор глубоко признателен всем соавторам опубликованных совместных работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 посвящена обзору литературы по фазовым отношениям, исследованию кристаллической структуры и свойств двойных и тройных соединений систем $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ как при нормальных, так и при воздействии экстремальных условий. Кратко рассмотрены основные принципы терموкристаллохимии боратов. В заключении к главе кратко обобщаются сведения, обуславливающие интерес к поиску и исследованию соединений данных систем, ставятся основные задачи работы.

В **Главе 2** описываются методы синтеза и исследования, привлеченные для выполнения поставленных в работе задач и цели. Среди методов синтеза применялся, преимущественно, твердофазный синтез поликристаллов, а также рост монокристаллов из охлажденного расплава (всего – свыше 200 образцов). Методами исследования являлись: рентгенофазовый анализ, уточнение структур по порошковым и монокристалльным данным методами Ритвельда и РСА (при различных температурах), термический анализ (ДСК, ТГ) и терморентгенография, 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 ЭДС.

В **Главе 3** изложены результаты исследования Fe-содержащих боратов: синтез, исследования кристаллической структуры, магнитных и термических свойств в широком интервале температур, главным образом, методами терморентгенографии, термического анализа (ДСК, ТГ), низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии.

Первое защищаемое положение. По данным мёссбауэровской спектроскопии и терморентгенографии, в интервале отрицательных температур бораты FeBO_3 и Fe_3BO_6 не претерпевают фазовых переходов. FeBO_3 начинает разлагаться примерно с 630 °С, о чем свидетельствует появление пиков Fe_2O_3 , а с 810 °С – пиков Fe_3BO_6 . Рост пиков Fe_2O_3 в Fe_3BO_6 происходит примерно с 660 °С.

По данным мёссбауэровской спектроскопии в FeBO_3 температура Нееля, T_N , в данном случае – перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние, приблизительно 78 °С, в $\text{Fe}_3\text{BO}_6 \approx 235$ °С. На графиках зависимости параметров ячейки от температуры (Рисунок 1), можно видеть, что они изменяют свой характер вблизи T_N , представляется возможным выделить точки излома, или «особые» точки. Температурные зависимости параметров обоих боратов аппроксимировали, разделив их на два интервала – до и после точки излома.

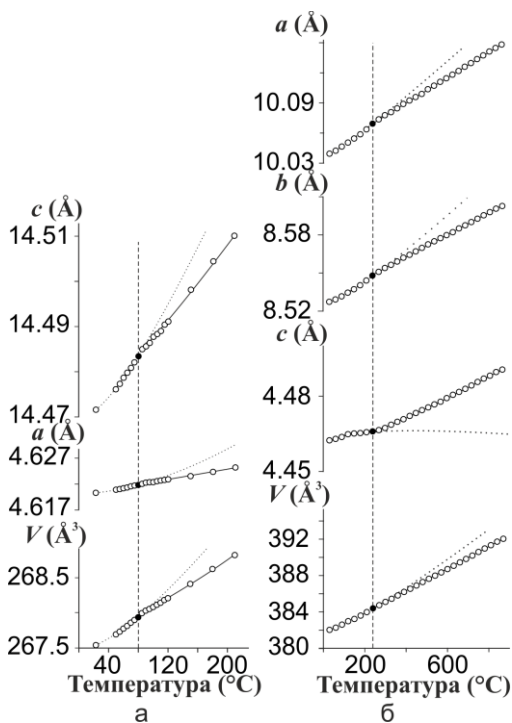


Рисунок 1 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки FeBO₃ (а) и Fe₃VO₆ (б).

Вблизи магнитного фазового перехода коэффициенты термического расширения (далее – КТР) FeBO₃ и Fe₃VO₆ изменяются резко (Рисунок 2), что согласуется со скачкообразным изменением производных второго порядка в случае подобных фазовых переходов «антиферромагнетик-парамагнетик».

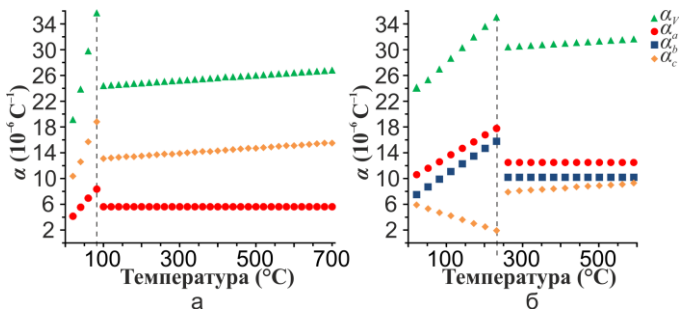


Рисунок 2 – Температурные зависимости КТР FeBO₃ (а) и Fe₃VO₆ (б).

Второе защищаемое положение. Химический состав минералов был определен по данным метода ЭДС и согласован с мёссбауэровскими и структурными данными. Эмпирические формулы, рассчитанные на 5 атомов кислорода на формульную единицу (*apfu*): вонсенит $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)_2$ и халсит $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)_2$.

Кристаллическая структура. Методом мёссбауэровской спектроскопии в обоих оксоборатах установлены степень окисления, распределение атомов Fe и Sn по позициям, их координационное окружение. Катионы в вонсените занимают четыре октаэдрические позиции 2a (M1) – Fe^{2+} , 2d (M2) – $\text{Fe}^{2.5+}$, 4g (M3) – Fe^{2+} и 4h (M4) – Fe^{3+} и Sn^{4+} , в халсите – пять: 1a (M1) – $\text{Fe}^{2.5+}$, 1g (M2) и 1d (M3) – Fe^{3+} и Sn^{4+} , 1f (M4) и 2n (M5) – Fe^{2+} .

Структура вонсенита уточнена по монокристалльным данным при 25 и 125 °C (Таблица 1), халсита – методом Ритвельда по модели (Ямнова и др., 1978). В катионоцентрированных полиэдрах обе структуры могут быть описаны как каркасные, сложенные метал-кислородными октаэдрами, образующими зигзагообразные цепочки, атомы бора находятся в треугольниках $[\text{BO}_3]^{3-}$. Среди оксоцентрированных полиэдров в структурах вонсенита и халсита можно выделить искаженные тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$ и тетрагональные пирамиды $[\text{OM}_5]^{n+}$ (Рисунок 3). Оба типа полиэдров слагают каркасы структур.

Таблица 1 – Кристаллические структуры исследованных в работе боратов.

Формула	$\text{Fe}_{2.65}\text{Mg}_{0.35}(\text{BO}_3)_2$		$\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$	LuBO_3	$\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$
Синг., пр. гр.	Ромбическая, <i>Pbam</i>		Монокл., <i>C2/c</i>	Монокл., <i>C2/c</i>	Куб., <i>Ia$\bar{3}$</i>
T (°C)	25	125	25	1100	25
a, b, c (Å)	9.391(1), 12.303(1), 3.069(6)	9.425(1), 12.353(1), 3.079(6)	13.092(3), 9.997(2), 20.488(4)	12.0563(3), 6.9997(2), 9.1989(2)	14.1819(3)
β (°)	90	90	106.82(1)	115.39(1)	90
V (Å ³)	354.69(8)	358.58(8)	2566.86(9)	701.28(3)	2852.39(2)
Z	4		4	12	8
Метод	Монокристалльная дифрактометрия		Метод Ритвельда		
R фактор	0.036	0.029	0.028	0.029	0.038

Окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. По данным мёссбауэровской спектроскопии, с ростом температуры в обоих оксоборатах октаэдрическое окружение Fe и Sn не изменяется, хотя и сильно искажается. В вонсените для двух

компонент спектра, значения которых характерны для атомов Fe^{2+} , наблюдается резкое уменьшение значений изомерного сдвига при температуре около 230°C (Рисунок 3а, линия I), что связано с процессом окисления атомов железа $2+$ до $3+$; в халсите же этот процесс наблюдается при температуре около 330°C (Рисунок 3б, линия I).

На рентгенограммах обоих минералов с температурой окисление проявляется как происходящее в несколько этапов твердофазное разложение вследствие отсутствия компенсации избыточного положительного заряда ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$): сначала образуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Рисунок 3, линии II), а затем – $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (Рисунок 3, линии III). Приближаясь примерно к 750°C , фаз вонсенита и халсита остается менее 15 вес. %. Параметры ячейки были аппроксимированы до температур окисления, определенных методом мёссбауэровской спектроскопии (Рисунок 3).

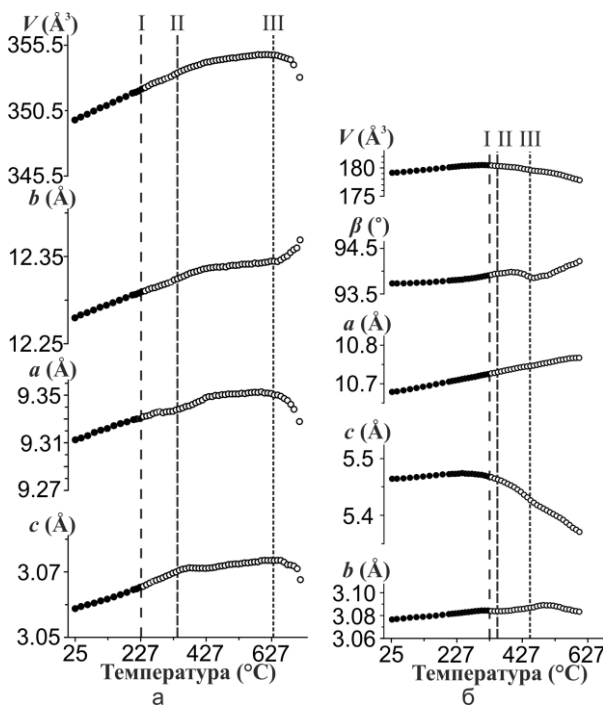


Рисунок 3 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки вонсенита (а) и халсита (б).

Термическое расширение. Структура вонсенита во всем интервале температур исследования расширяется слабо анизотропно. Зависимости

параметров a и b имеют «затухающий» характер, обуславливая уменьшение значений коэффициентов термического расширения вдоль данных направлений. Такое расширение вызвано замедленным протеканием окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в позициях M1 и / или M3. Известно, что $r_{\text{ион.}}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ меньше, чем у VIFe^{3+} (Shannon, 1976), что должно привести к уменьшению длин связей M1–O и / или M3–O. Максимальное расширение наблюдается вдоль оси c , т. е. перпендикулярно плоскостям треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. 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 ориентировкой в пространстве треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$, 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 степень анизотропии расширения (Рисунок 4а).

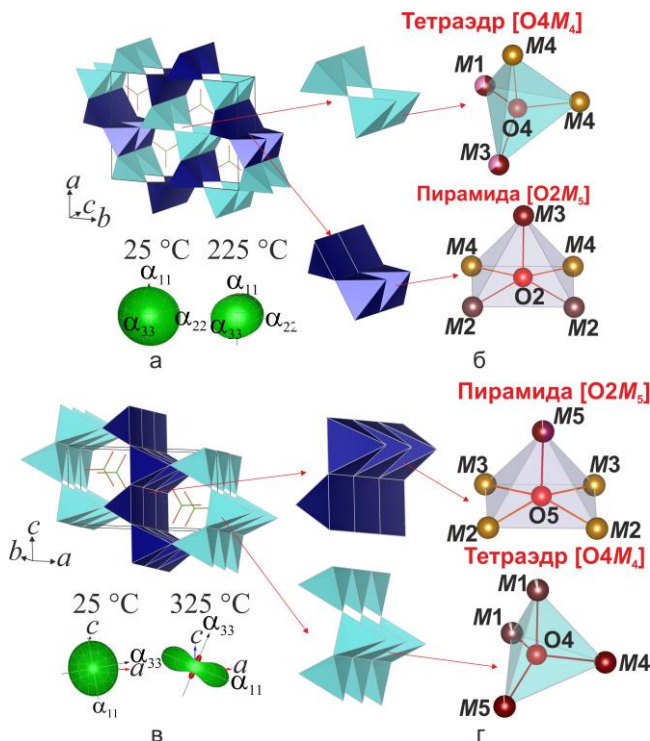


Рисунок 4 – Кристаллические структуры вонсенита (а, б) и халсита (в, г) и фигуры коэффициентов термического расширения.

Структура халсита расширяется резко анизотропно. Анизотропия термического расширения может быть описана в рамках теории сдвиговых деформаций моноклинных и триклинных кристаллов (Вубнова, Filatov, 2013), в соответствии с которой в случае, если изменяется угол β , максимальное расширение моноклинных соединений ожидается вдоль одной из диагоналей параллелограмма ac (Филатов, 1990). В структуре халсита, с ростом угла β максимальное расширение выше 325 °С наблюдается в направлении, близком к длинной диагонали параллелограмма ($\alpha_{11} = 19.11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (Рисунок 4в). 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.

Частичное магнитное упорядочение в халсите. В халсите по данным мёссбауэровской спектроскопии впервые обнаружено частичное магнитное упорядочение с $T_c \approx 110 \text{ } ^\circ\text{C}$, сопровождающееся резким изменением значений некоторых коэффициентов термического расширения. Данное изменение проявлено менее ярко, чем в FeVO_3 и Fe_3VO_6 , что, вероятно, связано с тем, что магнитное упорядочение в халсите происходит только в двух позициях из пяти, $M2^{3+}$ и $M3^{3+}$, составляющих один из двух типов магнитной подрешетки-слоя, параллельного оси b .

В **Главе 4** приводятся данные синтеза и допирования, исследований кристаллической структуры, термических и оптических свойств боратов, кристаллизующихся в системе $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.

Третье защищаемое положение. Методом термического анализа (ДСК, ТГ) установлено, что $\beta\text{-LuVO}_3$ 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 $\pi\text{-LuVO}_3$. В случае исследования образца $\pi\text{-LuVO}_3$ обнаружен термический гистерезис, составляющий примерно 500 °С. Данный гистерезис связан с быстро протекающим обратимым фазовым переходом первого рода $\pi\text{-} \leftrightarrow \text{VT-LuVO}_3$, начинающимся при 1020 °С с максимумом при 1070 °С, и с температурой обратного перехода около 569 °С.

Кристаллическая структура VT-LuVO₃. Структура VT-LuVO₃ уточнена методом Ритвельда (при 1100 °С) по модели бората ErVO_3 – VT-полиморф кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$ (Таблица 1). Модель выбрана на основании рамановской спектроскопии: на спектрах $\pi\text{-LuVO}_3$, снятых при 22, 1000, 1100 °С (нагревание) и при 100 °С (охлаждение), положения пиков оказались характерными для

тетраэдров $[\text{BO}_4]$, при повышении температуры – сильно искаженных. Структура ВТ- LuVO_3 состоит из сильно искаженных тройных колец из тетраэдров $[\text{BO}_4]^{5-}$ и цепей из полиэдров $[\text{LuO}_8]^{13-}$ (Рисунок 5б).

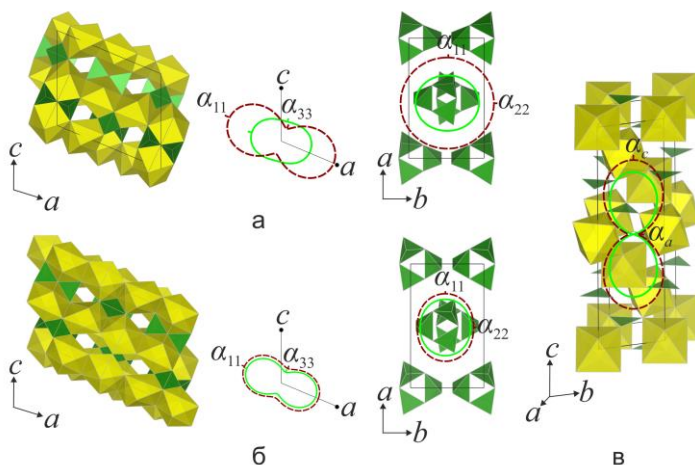


Рисунок 5 – Кристаллические структуры π - (а), ВТ- (б) и β - LuVO_3 и фигуры КТР (минимальная температура – сплошная линия, максимальная – штриховая).

Полиморфные переходы LuVO_3 . Псевдоволластонитоподобный π - LuVO_3 кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$, как и ВТ- LuVO_3 , быстро протекающий обратимый фазовый переход π - $\leftrightarrow$ ВТ- LuVO_3 (Рисунок 6) является изосимметричным. Сравнивая обе структуры между собой, можно, в первую очередь, отметить сильную степень искажения полиэдров, составляющих структуру ВТ-фазы, распределение длин связей в которой приводит и к различию в параметрах ячейки соединений.

В (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, сохраняющуюся до 1450°C – она не успевает перейти 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 промежуточной в процессе заторможенного обратимого фазового перехода π - $\leftrightarrow$ β - LuVO_3 , а последовательность фазовых переходов может быть описана как следующая: $\pi \leftrightarrow \text{ВТ} \leftrightarrow \beta$. Фазовый переход ВТ- $\leftrightarrow$ β - 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 $\beta\text{-LuBO}_3$.

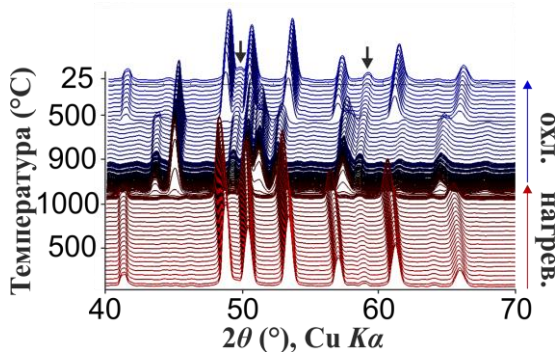


Рисунок 6 – Изображение рентгенограмм LuBO_3 (Lu_2O_3 показан стрелочками).

Термическое расширение. Максимальная степень анизотропии термического расширения, вплоть до сжатия в плоскости ab , наблюдается в кальцитоподобном $\beta\text{-LuBO}_3$ ($\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}} = 25$ при 600°C). Степень анизотропии π - и VT-LuBO_3 , структура которых сложена кольцами $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$, невелика и равняется примерно 3 при 600°C .

Четвертое защищаемое положение. *Синтез и кристаллическая структура $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$.* Методом твердофазного синтеза были получены поликристаллы $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$, методом кристаллизации из охлажденного расплава – монокристаллы. Кристаллическая структура решена и уточнена методом рентгеноструктурного анализа в новом структурном типе в моноклинной сингонии, пр. гр. C2/c (Таблица 1). Структура сложена полиэдрами бария $[\text{BaO}_6]^{10-}$, $[\text{BaO}_8]^{14-}$ и $[\text{BaO}_{11}]^{20-}$, октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$ и треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, один атом бора координирован шестью атомами кислорода с половинной заселенностью позиций, образуя полиэдр $[\text{B}(\text{O}_{0.5})_6]^{3-} \equiv [\text{BO}_3]^{3-}$ (Рисунок 7а–г).

Термическое расширение. Структура $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ расширяется резко анизотропно. При комнатной температуре наблюдается сжатие вдоль оси b ($\alpha_b = \alpha_{22} = -1.42 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), т. е. параллельно плоскостям наибольшего числа треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ (Рисунок 7б). Также анизотропия расширения была описана в рамках теории о сдвиговых деформациях в моноклинных и триклинных кристаллах – при 25°C максимальное расширение наблюдается в направлении, близком к короткой диагонали параллелограмма ac ($\alpha_{11} = 20.33 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), которое при повышении температуры смещается в сторону направления, близкого к длинной

диагонали параллелограмма ($\alpha_{11} = 25.97 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ при $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (Рисунок 7а). Главные значения тензора термического расширения исследованных в настоящей работе боратов приведены в Таблице 2.

Кристаллическая структура $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ уточнена методом Ритвельда по модели изоструктурного бората $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$. $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ кристаллизуется в кубической сингонии, пр. гр. $Ia\bar{3}$ (Таблица 1). В структуре данного бората (Рисунок 7д) два плоских треугольника $[\text{BO}_3]^{3-}$, связываясь через общую вершину, образуют изолированные пироборатные группы $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, треугольники развёрнуты относительно друг друга примерно на 80° . Атомы Lu образуют с атомами кислорода правильные октаэдры $[\text{LuO}_6]^{9-}$, а атомы бария – полиэдры $[\text{BaO}_9]^{16-}$, образующие каркас структуры, сквозные каналы в котором заполнены атомами лютетия.

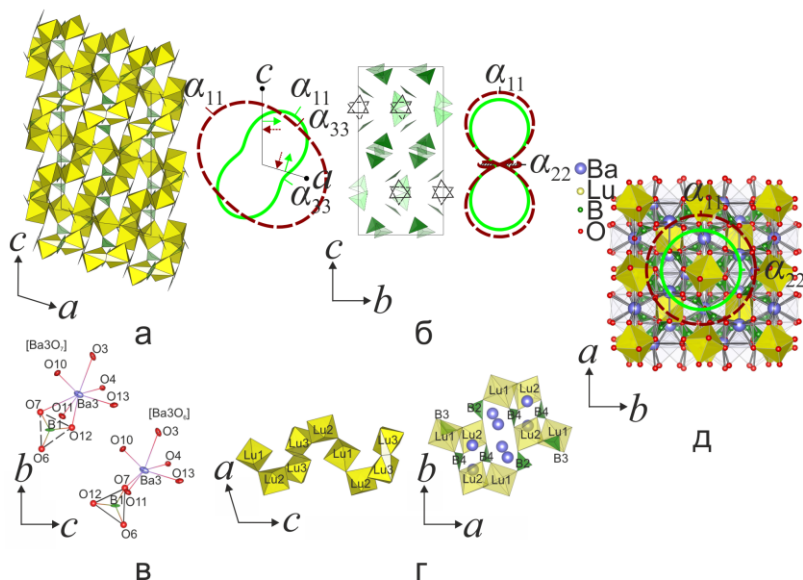


Рисунок 7 – Кристаллические структуры $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ (а–г) и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ (д) и фигуры коэффициентов термического расширения ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – сплошная зеленая линия, максимальная температура – штриховая бордовая линия).

Термическое расширение $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$. Борат расширяется изотропно (Рисунок 7д), что очевидно для соединения кубической симметрии. Для данного бората возможно оценить количественно термические деформации слагающих его структуру полиэдров и связей в них, чтобы

попытаются понять, вклад какого из них является доминирующим в расширении этого бората. Поскольку количество уточняемых параметров в кубическом соединении невелико, было проведено уточнение его структурных параметров методом Ритвельда при нескольких температурах, рассчитаны коэффициенты термического расширения длин связей и полиэдров, наибольшие значения которых оказались у менее прочных связей Ва–О и «мягких» полиэдров $[\text{BaO}_9]^{16-}$, термические деформации которых, вероятно, и вносят наибольший вклад в расширение данного бората.

Таблица 2 – Главные значения тензора термического расширения боратов (при 25 °С).

Формула минерал	$\text{MO}_y : \text{M}_x\text{O}_y : \text{B}_2\text{O}_3$	Анион	Синг., пр. гр.	α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)			
				α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_v
Вонсенит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}$ (BO_3) O_2	2:1:1	$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Ромб., <i>Pbam</i>	11.91(4)	12.81(7)	8.32 (4)	33.1 (1)
Халсит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}$ (BO_3) O_2		$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Мон., <i>P2/m</i>	14.80(7)	7.45(4)	12.29(6)	35.5(2)
$\text{Fe}_3(\text{BO}_4)\text{O}_2$	3:1	$n = 1$ $1\square : \square$	Ромб., <i>Pnma</i>	10.4(5)	7.4(3)	5.6(1)	23.4(2)
FeBO_3	1:1	$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Триг., <i>R3c</i>	4.1(4)	4.1(4)	10.3(7)	18.4(9)
$\beta\text{-LuBO}_3$	1:1	$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Триг., <i>R3c</i>	−0.33(3)	−0.33(3)	11.69(4)	11.11(1)
$\pi\text{-LuBO}_3$		$n = 3$ $3\square : <3\square>$	Мон., <i>C2/c</i>	7.68(4)	8.49(1)	5.08(3)	21.26(1)
BT-LuBO: (1100 °С)		$n = 3$ $3\square : <3\square>$	Мон., <i>C2/c</i>	9.48(1)	7.37(8)	2.95(3)	19.81(2)
$\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$		$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Мон., <i>C2/c</i>	20.33(1)	−1.42(1)	8.81(6)	27.71(2)
$\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$	1:3:6	$n = 2$ $2\Delta : \Delta\Delta$	Куб., <i>Ia3</i>	5.7(4)	5.7(4)	5.7(4)	17.1(1)
$\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$	1:6:18	$n = 3$ $3\Delta : <3\Delta>$	Гекс., <i>P63/m</i>	3.4(2)	3.4(2)	32.1(1)	38.9(1)

Люминесцентные свойства $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$). Увеличение концентрации Eu^{3+} приводит к увеличению интенсивности люминесценции, тушение которой наблюдается для образцов с концентрацией больше 0.18 (Рисунок 8а), а наибольший квантовый выход

(17%) – для образцов с $x = 0.18$. Матрица $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ демонстрирует фиолетовую полосу излучения, а увеличение концентрации допанта в её структуре приводит к монотонному сдвигу в сторону красного цвета (Рисунок 8б).

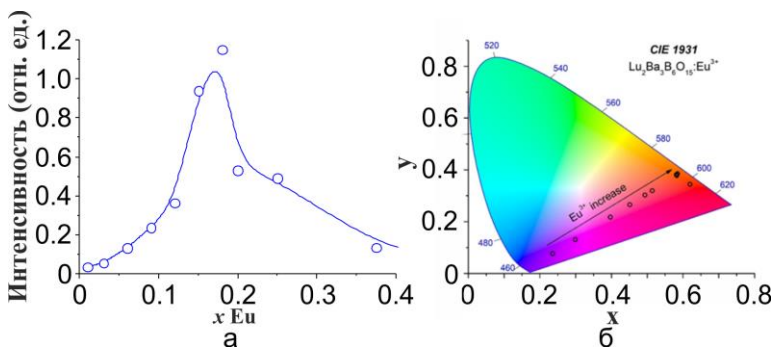


Рисунок 8 – Зависимость интенсивности люминесценции от xEu^{3+} (а) и координаты цветности CIE образцов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$) (б).

Анизотропия термического расширения $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$. Бораты $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$, α - и β - BaV_2O_4 содержат жесткие $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$ группы, сложенные тремя треугольниками $[\text{VO}_3]^{3-}$ в вершинносвязанные кольца. Эти циклические триборатные группы вносят существенный вклад в анизотропию их расширения – максимальное расширение наблюдается перпендикулярно плоскости $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$ групп, т. е. вдоль оси c , минимальное – в плоскости групп (ab), что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов (Бубнова, Филатов, 2008). В Таблице 3 приведены КТР $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$, α - и β - BaV_2O_4 в линейном приближении.

Таблица 3 – Коэффициенты термического расширения α - BaV_2O_4 , $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ и β - BaV_2O_4 (при 25 °C).

Борат	α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)			
	$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_a = \alpha_b$	$\alpha_{33} = \alpha_c$	α_V	$\alpha_{\max} / \alpha_{\min}$
α - BaV_2O_4^*	6	16	28	3
$\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$	3.4	32.1	38.9	9
β - BaV_2O_4^*	3	45	51	15

* По данным (Бубнова, Филатов, 2008)

$\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ по величине α_V и $\alpha_{\max} / \alpha_{\min}$ занимает промежуточное положение между полиморфами BaV_2O_4 . В α - BaV_2O_4 полиэдры $[\text{Ba}_1\text{O}_9]^{16-}$

являются наиболее геометрически искаженными, средняя длина связи в них составляет 2.90 Å. С ростом температуры связи Ba1–O изменяются интенсивнее, чем Ba2–O, а наиболее удлинённые располагаются практически параллельно оси *c*. В структуре же LuBa₃V₉O₁₈ средняя длина связи <Ba(1,2)–O> составляет около 3 Å, что делает значение коэффициента α_c выше, чем у α -BaV₂O₄. В низкотемпературном полиморфе β -BaV₂O₄ имеется только одна позиция атомов бария, вокруг которой формируется полиэдр [BaO₈]¹⁴⁻ со средней длиной связи <Ba–O> 2.80 Å. Хотя значение средней длины Ba–O меньше, чем в LuBa₃V₉O₁₈, LuBa₃V₉O₁₈ расширяется менее интенсивно также и вследствие того, что в его структуре содержатся и относительно «жёсткие» полиэдры [LuO₆]⁹⁻, «сдерживающие» возможное максимальное расширение вдоль данного направления.

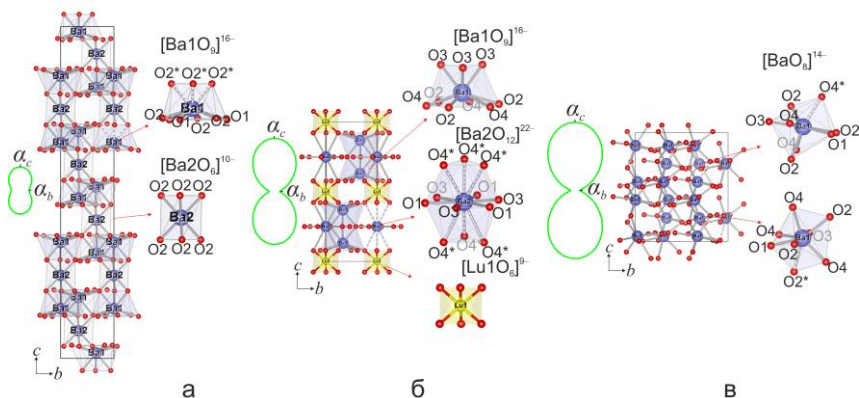


Рисунок 8 – Изображение кристаллических структур α -BaV₂O₄ (а), LuBa₃V₉O₁₈ (б) и β -BaV₂O₄ (в) в катионных полиэдрах и фигуры коэффициентов термического расширения (при 25 °С).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании синтеза и исследований более 200 образцов боратов систем 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, исследовано термическое поведение 10 боратов, включая происходящие с ростом температуры фазовые переходы I и II рода, окисление Fe²⁺ до Fe³⁺, определены главные значения тензора термического расширения 10 боратов, дана структурная трактовка термического расширения каждого исследованного объекта,

исследованы люминесцентные свойства ряда твердых растворов, магнитные микроструктура и свойства трех Fe-боратов.

1. Впервые комплексом *in situ* методов терморентгенографии, термического анализа, низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии исследовано термическое поведение FeBO_3 , Fe_3BO_6 , природных 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 $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, 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 – изломы, – учет которых при аппроксимации параметров способствовал выявлению скачкообразного изменения коэффициентов термического расширения, что свидетельствует о принадлежности этих переходов ко II термодинамическому роду.

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 монокристалльного рентгеноструктурного анализа и Ритвельда, мёссбауэровской спектроскопии 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, вследствие отсутствия компенсации избыточного положительного заряда ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), претерпевают деформации структуры, приводящие к твердофазному разложению на гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и варвикит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$. Процесс окисления, вследствие меньшего размера иона Fe^{3+} по сравнению с Fe^{2+} , приводит замедлению объемного термического расширения. Различие в анизотропии термического расширения этих оксоборатов обусловлено распределением в них цепей и слоев из оксцентрированных 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 термического расширения.

2. Впервые изучено термическое расширение полиморфных модификаций LuBO_3 и методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура

незакаливаемого полиморфа ВТ- LuVO_3 (при 1100 °С). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$, структура сложена искаженными полиэдрами $[\text{LuO}_8]^{13-}$ и тройными кольцами из тетраэдров $[\text{VO}_4]^{5-}$, существование тетраэдров подтверждено рамановской спектроскопией при 1100 °С. Установлено, что быстро протекающий обратимый фазовый переход $\pi \leftrightarrow \text{ВТ-LuVO}_3$ является изосимметричным, и предположено, что ВТ-фаза может рассматриваться как промежуточная в серии обратимых фазовых переходов I рода в LuVO_3 : $\pi \leftrightarrow \text{ВТ} \leftrightarrow \beta$ (кальцитоподобная).

3. В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружены и синтезированы два новых бората, моноклинный (новый структурный тип) $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и кубический $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, изоструктурный $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, исследованы термические свойства обоих боратов. Также исследованы люминесцентные свойства твёрдых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$).

3.1. Борат $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ кристаллизуется в новом структурном типе пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. Структура сложена треугольниками $[\text{VO}_3]^{3-}$, октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$ и полиэдрами $[\text{BaO}_6]^{10-}$, $[\text{BaO}_8]^{14-}$ и $[\text{BaO}_{11}]^{20-}$. Термическое расширение резко анизотропно, в 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 (см. Рисунок 7а), которое с повышением температуры смещается в направлении к длинной диагонали параллелограмма.

3.2. Борат $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ кристаллизуется в пр. гр. $Ia\bar{3}$, $Z = 8$. Структура описана как каркас, сложенный полиэдрами $[\text{BaO}_9]^{16-}$, в каналах которого находятся атомы лутетия. Треугольники $[\text{VO}_3]^{3-}$ 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 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$), 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 $x = 0.18$.

4. Сопоставлено 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 . Максимальное термическое расширение структур этих боратов наблюдается перпендикулярно плоскости $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ групп, т. е. вдоль оси c , а минимальное – в плоскости ab , в которой лежат эти жесткие циклические группы.

**Статьи по теме диссертационной работы в научных журналах,
входящих в перечень ВАК, систем цитирования Web of Science и
Scopus**

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 Cryst. B.* – 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 Sc.* – 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. A.* – 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. B.* – 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 $FeVO_3$ и Fe_3VO_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 $FeVO_3$ и Fe_3VO_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 $Fe_3O_2(VO_4)$ / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, А. Г. Гончаров // *Физика и химия стекла.* – 2016. – Т. 42. – С. 284–290.

+ тезисы 24 докладов международных, национальных и молодежных конференций.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Бубнова, Р. С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов / Р. С. Бубнова, С. К. Филатов. – СПб: Наука, 2008. – 760 с.
- Филатов, С. К. Высокотемпературная кристаллохимия / С. К. Филатов. – Л.: Недра, 1990. – 288 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.
- Bubnova, R. S. High-Temperature borate crystal chemistry / R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Z. Krist. – 2013. – V. 228. – P. 395–428.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.