

*На правах рукописи*



**Юхно Валентина Анатольевна**

**Синтез, строение и свойства фаз в системе  
CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>**

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

**Официальные оппоненты:** **Мурин Игорь Васильевич,**  
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Сереткин Юрий Владимирович,**  
доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита состоится «16» декабря 2020 года в 11-00 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. Адм. 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. Адм. Макарова, д. 2.

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

Автореферат разослан «\_\_\_» 2020 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

Т.П. Масленникова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы работы.** Высокая степень изученности и уникальные свойства боросиликатных стекол обуславливает и инициирует повышенный интерес к исследованиям кристаллических боросиликатов. Они перспективны в качестве магнитооптических сред (в частности, для УФ диапазона), активных сред для лазеров, люминофоров, детекторов нейтронного излучения на основе запоминающих люминофоров, низкотемпературных керамических материалов, широко используемых при производстве тонких пленок для электроники, жидкокристаллических матриц, сенсоров [1, 2], материалов с низкими коэффициентами термического расширения для твердотопливных элементов. Также боросиликаты и бораты кальция обладают биологической активностью: покрытия на их основе не выделяют токсичных веществ, сокращают риск осложнений при реконструктивно-восстановительных операциях, эндопротезировании суставов, ускоряют регенерацию костной ткани. Боросиликаты в качестве люминофоров в последнее время хорошо зарекомендовали себя, благодаря таким превосходным свойствам как, большая ширина запрещенной зоны и высокая энергия ковалентной связи [3, 4]. Приводятся данные о новых боросиликатных люминофорах, таких как  $\text{La}_5\text{Si}_2\text{BO}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LaBSiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{Eu}^{3+}$ , и как правило они обладают превосходной химической стойкостью и относительно невысокой температурой синтеза. Шелочноземельные боросиликаты, допированные ионами редкоземельных элементов, являются на данный момент признанными перспективными люминофорами. К сожалению, часто в публикациях приводятся в основном лишь данные о фазовом составе допированных образцов и результаты исследования их люминесцентных свойств, либо структурные данные о матрице люминофора, и очень редко, о структурном положении иона-активатора.

Учитывая вышеизложенное, в работе проводится исследование кристаллических структур и свойств (термических и люминесцентных) боросиликатов кальция в зависимости от химического состава.

**Цель работы:** поиск, синтез и исследование новых фаз, кристаллических структур и термического поведения боросиликатов и боратов системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , а также анализ корреляций «состав – структура – термическое расширение» для изученных соединений.

**Основные задачи.** 1. Синтез и изучение условий формирования двойных и тройных соединений системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . 2. Определение кристаллических структур и изучение термического поведения соединений  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  и  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ . 3. Допирование соединения  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  ионами РЗЭ, изучение структур твердых растворов и их люминесцентных свойств. 4. Исследование термического поведения

боратов кальция и сопоставление их строения и свойств с боратами щелочноземельных металлов (Mg, Sr, Ba).

**Методы синтеза и исследования.** 1. Для синтеза образцов использовали методы твердофазных реакций и кристаллизации из расплава. 2. Фазовый состав и первичную характеристизацию образцов проводили методом порошковой рентгеновской дифракции. 3. Определение кристаллических структур полиморфов  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , твердых растворов  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  и  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  выполняли методом монокристального рентгеноструктурного анализа. 4. Термическое поведение образцов исследовали методами терморентгенографии поликристаллов, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК и ТГ), а также рамановской спектроскопии. Коэффициенты тензора термического расширения вычисляли по данным порошковой терморентгенографии.

**Научная новизна.** 1. Расшифрована кристаллическая структура низкотемпературного моноклинного полиморфа  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ . Она образована боросиликатными цепями из связанных по вершинам полиэдров, частично заселенных по кислороду  $\text{BO}_3$  и  $\text{SiO}_4$  (заселенность позиций кислорода варьирует от 0.67 до 1). 2. Впервые на основе боросиликата  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  синтезированы три ряда новых твердых растворов с гетеровалентными замещениями: ряд (I)  $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.74$ ), анионные замещения  $\text{Si}^{4+}\text{O}_4 \rightarrow \text{B}^{3+}\text{O}_3$ ; ряды (III)  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  и (III)  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ , допированные *REE*-ионом активатором ( $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{REE}^{3+} + \square$ ); определены пределы их изоморфной смесимости и фазовые переходы методами терморентгенографии, термического анализа, высокотемпературной рамановской спектроскопии. 3. Впервые уточнены кристаллические структуры допированных иттербием твердых растворов  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  с  $x = 0.2$  и  $0.3$  в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*. 4. Впервые расшифрована кристаллическая структура низкотемпературного полиморфа  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  (моноклинная сингония, пр. гр. *P2<sub>1</sub>/c*) по рентгendifракционным данным шестикратно двойникованного кристалла. 5. Обнаружены полиморфные переходы  $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha$  в  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Уточнена структура высокотемпературного  $\alpha$ -полиморфа  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  при 600 °C методом Ритвельда. 6. Впервые получены люминесцентные характеристики  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$ ,  $\text{REE} = \text{Yb}$  и  $\text{Er}$ . 7. Впервые определены главные значения тензора термического расширения 11 боросиликатов и 5 боратов кальция.

#### **Защищаемые положения:**

1. На основании расшифровки кристаллической структуры низкотемпературного моноклинного полиморфа  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  выявлено, что причиной обратимого моноклинно-ромбического фазового перехода первого рода является ориентационное упорядочение – разупорядочение

боросиликатных цепей, обусловленное изменением температуры. В моноклинной  $\beta$ -фазе упорядочение цепей приводит к образованию сверхструктуры  $2a \times b \times 2c$ , которая исчезает с повышением температуры в разупорядоченном ромбическом  $\alpha$ -полиморфе ( $a \times b \times c$ ).

2. В новых твердых растворах  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\Box_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ,  $\text{REE} = \text{Yb}$ ,  $\text{Er}$  при увеличении содержания ионов  $\text{REE}$  происходит моноклинно-ромбический переход, аналогичный термическому  $\beta \leftrightarrow \alpha$  переходу в  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ .

3. В результате расшифровки кристаллической структуры  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  доказано существование моноклинного низкотемпературного полиморфа, структурно подобного минералу сперриту  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ . Основным отличием боросиликата от сперрита является наличие дополнительной наполовину заселенной позиции  $\text{Ca}$ , что обусловлено необходимостью компенсации зарядов  $2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{BO}_3^{3-} + \text{Ca}^{2+}$  и приводит к увеличению параметра  $b$  элементарной ячейки  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ .

4. В борате  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  обнаружены обратимые полиморфные переходы  $\gamma \leftrightarrow \beta' \leftrightarrow \alpha$ . Впервые уточнена структура высокотемпературного полиморфа  $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  методом Ритвельда при  $600^\circ\text{C}$  с использованием модели  $\alpha\text{-Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

5. На основании анализа кристаллического строения боратов магния, кальция, стронция и бария в сопоставлении с их прочностными свойствами (температура плавления, термическое расширение) установлено, что уменьшение величины остаточного заряда одного треугольного / тетраэдрического радикала диктует практически линейное понижение прочностных свойств в ряду боратов с изолированными треугольниками, сдвоенными треугольниками, циклическими группами из трех треугольников и цепями из треугольников; появление в данных боратах тетраэдров, начиная с остаточного заряда 0.5 не нарушает линейности.

**Достоверность результатов работы обусловлена:** (1) использованием сертифицированной современной аппаратуры; (2) расшифровкой и уточнением кристаллических структур; (3) использованием *in situ* методов (терморентгенографии, термического анализа, рамановской спектроскопии) для исследования термического поведения.

**Практическая значимость.** Знание термического поведения и фазовых отношений боросиликатов (в т. ч. термического расширения) необходимо для создания новых материалов с заданными свойствами. Структурные данные для боросиликатов  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ,  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\Box_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  ( $x = 0.2$  и  $0.3$ ) и  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  включены в международную базу структурных данных Cambridge Crystal Structure Database (# 1997576, 1997659, 1997660, 1997580-CCSD) и используются в качестве примеров в курсах лекций по кристаллохимии (СПбГУ, ИХС

РАН). Получены люминесцентные характеристики  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$ ,  $\text{REE} = \text{Yb}$  и  $\text{Er}$ .

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на международных, всероссийских и молодежных конференциях: 32nd European Crystallographic Meeting ECM 32 (Vienna, Austria, 2019), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), Научные чтения «Кристаллохимия в пространстве и времени» (Москва, 2019), XVII Молодежная конференция ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2019), Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016), VIII национальная кристаллохимическая конференция (Сузdal, 2016); конференция Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России (Санкт-Петербург, 2015, 2016), конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016) молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства и методы исследования» (Екатеринбург, 2015).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и международные системы цитирования Web of Science и Scopus.

**Личный вклад автора** состоит в синтезе всех поликристаллических образцов и монокристаллов, определении параметров элементарных ячеек кристаллических фаз, обработке данных терморентгенографии и вычисления значений тензора термического расширения для всех образцов, уточнении кристаллических структур методом Ритвельда при повышенных температурах. Автор принимал участие в постановке задач и обработке результатов данных термического анализа. Обсуждение и интерпретация результатов исследования, написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Главы включают в себя – обзор литературы (глава 1), описание экспериментальных методик (глава 2) и изложение основных результатов исследования (главы 3–6). Общий объем диссертации составляет 129 страниц, в том числе 59 рисунков, 26 таблиц и список библиографических ссылок из 121 наименований.

**Работа выполнена** в Лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН в соответствии с основными направлениями фундаментальных научных исследований Российской академии наук в рамках планов научных исследований ИХС РАН 2016–2018 г. (AAAA-A16-116020210282-3), 2019–н/в (AAAA-A19-119022290089-5). Исследования поддержаны грантами РФФИ №18-03-00679 А, №17-03-00887 А. Рентгеновские эксперименты выполнены в

ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», спектроскопические исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества»

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю – д.х.н. Р.С. Бубновой за предоставление темы работы, всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах работы. Особую благодарность автор выражает к.х.н. С.Н. Волкову за проведение монокристальных экспериментов, расшифровку структур, обучение рентгеноструктурному анализу и плодотворное сотрудничество, проф., д.г.-м.н. С.К. Филатову за ценные советы и полезные консультации, доц., к.г.-м.н. М.Г. Кржижановской за проведение терморентгенографических экспериментов, к.т.н. Уголкову В.Л. за проведение ДСК-исследований, д.ф.-м.н. А.В. Повоцкому и к.ф.-м.н. И.Е. Колесникову за выполнение спектроскопических исследований и н.с. В.А. Фирсовой за консультации по обработке экспериментальных данных в программных комплексах ThetaToTensor и RietToTensor.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Глава 1 (обзор литературы)** посвящена описанию кристаллохимии и фазовых отношений в системах  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , а также анализу термического поведения боратов и боросиликатов стронция.

В главе 2 приведены методы синтеза и исследования образцов. Методами твердофазного синтеза и кристаллизации из расплава получено более 100 поли- и монокристаллических образцов. Методами порошковой рентгеновской дифракции выполнена характеристизация образцов (фазовый состав, определение параметров решетки) (дифрактометры Rigaku MiniFlex II, Bruker AXS D2), рентгendifракционные данные обрабатывали с использованием программного комплекса PDWIN. Термическое расширение и полиморфные переходы изучали *in situ* методами терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV, оснащенный термоприставкой), термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (STA 429 NETZSCH). Терморентгенографические данные обрабатывались с использованием программ ThetaToTensor (TTT) и RietToThensor (RTT). Съемка монокристаллов выполнена на монокристальном дифрактометре Bruker «Smart Apex II». Решение и уточнение кристаллических структур осуществлялось в программном комплексе JANA2006. Исследование люминесцентных свойств проводилось на спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3.

**Глава 3. Кристаллическая структура и термическое расширение боросиликата  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  и твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  на его основе в системе  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .**

Представлены результаты синтеза  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  и твердых растворов  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  на его основе, определения кристаллической структуры низкотемпературной модификации  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , исследования характера фазового перехода и термического расширения обеих модификаций. Низкотемпературная модификация обозначена как  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , а высокотемпературная, структура которой определена в [5], как  $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ .

Поликристаллический образец  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  синтезирован методом твердофазных реакций, а монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены последующим медленным охлаждением расплава.  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе (пр.гр.)  $P2_1/m$  (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты определения и уточнения кристаллических структур

Формула	Пр. гр.	$a, b, c, (\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	$R$	$wR$	$S$
$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	$P2_1/m$	10.387(2), 3.6234(7), 24.408(5)	91.811(4)	0.059	0.069	2.11
$\text{Ca}_{2.7}\text{Yb}_{0.2}\text{B}_2\text{SiO}_8$	$Pnma$	11.9627(3), 3.6279(2), 5.2066(6)	90	0.051	0.06	2.62
$\text{Ca}_{2.55}\text{Yb}_{0.3}\text{B}_2\text{SiO}_8$	$Pnma$	11.9144(2), 3.6079(7), 5.1988(5)	90	0.057	0.077	3.34
$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	$P2_1/c$	14.059(9), 6.834(5), 10.597(7)	100.735(8)	0.055	0.062	1.22
$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$P2_1/c$	3.64069(5), 5.20396(8), 11.5883(15)	92.3136(7)	$R_{wp}$ 0.032	$R_p$ 0.037, $R_{Bragg}$ 0.025	1.55

Основой кристаллической структуры  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  являются боросиликатные цепи, состоящие из связанных по вершинам полиэдров  $TO_x$  ( $T = \text{B}, \text{Si}; x = 3-4$ ) (рисунок 1). При  $x = 3$  формируются треугольники  $\text{BO}_3$ , при  $x = 4$  – тетраэдры  $\text{SiO}_4$ . Длины связей  $\text{B}/\text{Si}-\text{O}$  варьируют в пределах 1.385–1.527 Å, довольно большой разброс длин связей связан с беспорядком  $\text{B}/\text{Si}$ . Ориентационное упорядочение псевдоцепей в моноклинной  $\beta$ -фазе приводит к формированию сверхструктуры  $2a \times b \times 2c$ ,

к увеличению количества независимых атомов и соответственно увеличению количества неэквивалентных псевдоцепей: в  $\alpha$ -фазе – одна цепь, в  $\beta$ -фазе четыре.

*Фазовый переход*  $\beta \leftrightarrow \alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  по данным ДСК происходит при  $490 \pm 5$  °C и сопровождается малым эндотермическим эффектом. По данным порошковой терморентгенографии (рисунок 2), при  $460\text{--}500$  °C исчезают сверхструктурные рефлексы  $hkl$  с нечетными индексами  $h$  и  $l$ , параметры ячейки  $a_\beta$  и  $c_\beta$  сокращаются в два раза.

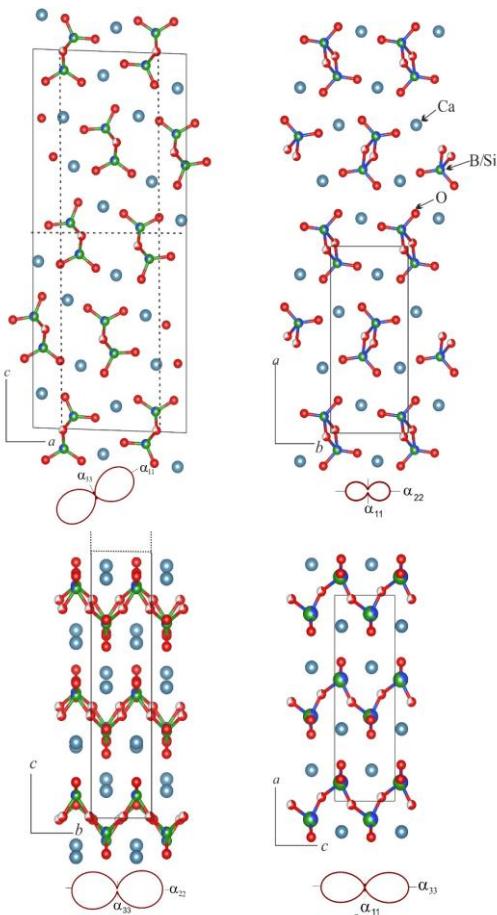


Рисунок 1 – Кристаллические структуры  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  (а) и  $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  по данным [5] (б) в сопоставлении с фигурами тензора теплового расширения. Штриховая линия на верхнем левом рисунке приведена для удобства сравнения элементарных ячеек низко- и высокотемпературных модификаций.

В ходе фазового перехода  $\beta \leftrightarrow \alpha$   $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  меняется пространственная группа симметрии:  $P2_1/m \leftrightarrow Pna2_1$ . Переход происходит через двухфазную область: при 480 и 500 °C в образце присутствуют  $\beta$ - и  $\alpha$ - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , наблюдается скачок объема ( $\Delta V = 1.67\%$ ). Фазовый переход  $\beta \leftrightarrow \alpha$  может быть отнесен к первому роду. Рентгенография образца после терморентгенографического эксперимента показала, что фазовый переход обратим. При 900 °C начинается разложение с выделением  $\text{CaSiO}_3$ , что установлено по данным терморентгенографии.

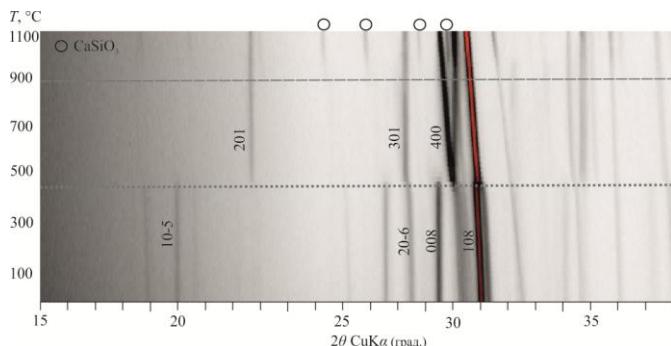


Рисунок 2 – 2D вид дифрактограмм  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , полученных в ходе терморентгенографии. Пунктирная линия – температура фазового перехода  $\beta \leftrightarrow \alpha$ , а штриховая линия – температура начала твердофазного разложения с выделением  $\text{CaSiO}_3$ .

Терморентгенография твердого раствора (I)  $\text{Ca}_3\text{B}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{7.8}$  показала, что полиморфный переход  $\beta \leftrightarrow \alpha$  в твердом растворе происходит при более высокой температуре (540 °C), чем в  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  (500 °C). Твердофазное разложение твердого раствора происходит выше 940 °C.

*Термическое расширение полиморфов  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  и твердых растворов (I) на их основе.* Оба полиморфа расширяются резко анизотропно. Анизотропия  $\beta$ -полиморфа связана со сдвиговыми деформациями плоскости моноклинности: при уменьшении угла моноклинности  $\beta$  (которое составляет  $0.3^\circ$  при нагревании от 25 до 480 °C), структура расширяется вдоль диагонали тупого угла параллелограмма  $ac$  ( $\alpha_{11} = 15 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) и сжимается вдоль диагонали острого угла этого же параллелограмма ( $\alpha_{33} = -1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Не менее интенсивно структура расширяется вдоль оси  $b$ :  $\alpha_{22} = \alpha_b = 16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Высокотемпературная ромбическая модификация  $\alpha$ - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  расширяется также резко анизотропно:  $\alpha_a = 9$ ,  $\alpha_b = 28$ ,  $\alpha_c = 1$ ,  $\alpha_V = 38 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , причем, как и низкотемпературная модификация – более интенсивно в направлении боросиликатных псевдоцепочек ( $\alpha_{22}$ ).

**Глава 4. Твердые растворы (II)  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_{x\square 0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  и (III)  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_{x\square 0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ .** В главе изложены результаты экспериментов по допированию боросиликата  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  редкоземельными ионами (Yb и Er), изучению кристаллических структур, термических и люминесцентных свойств, а также обсуждается влияние замещения  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) на кристаллическую структуру твердых растворов и температуру полиморфного перехода.

Поликристаллические образцы  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ :  $x\text{REE}$  ( $\text{REE} = \text{Yb}, \text{Er}, x = 0.0075; 0.01; 0.0125; 0.05, 0.1; 0.15, 0.175, 0.2, 0.3, 0.5$ ) синтезированы методом твердофазных реакций на воздухе с последующим плавлением. Твердые растворы охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Выявлено, что гомогенные твердые растворы (II) на основе моноклинного  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  образуются при  $x = 0.0075\text{--}0.1$ . При последующем замещении  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0.15, 0.175$ ) происходит полиморфный переход из моноклинной в ромбическую фазу через двухфазную область несмесимости. Данные образцы содержат оба полиморфа, различающиеся по составу, а также примесь силиката  $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , с рентгенограммой подобной  $\text{Ca}_2\text{Er}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (PDF # 27-1054) и  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (PDF # 28-228). В серии твердых растворов (III) при увеличении содержания ионов  $\text{Er}^{3+}$  также происходит обратимый полиморфный переход (моноклинный  $\leftrightarrow$  ромбический), но для осуществления перехода необходимо меньшее количество допанта. При  $x = 0\text{--}0.125$  твердые растворы изоструктурны  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , при  $x = 0.175\text{--}0.3$  они структурно подобны ромбической модификации  $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ . Таким образом количество допанта, при котором происходит полиморфный переход уменьшается, что обусловлено большим радиусом эрбия ( $R_{\text{крист}} = 1.140 \text{ \AA}$ ) по сравнению с иттерием ( $R_{\text{крист}} = 1.008 \text{ \AA}$ ).

*Термическое поведение* твердых растворов  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_{x\square 0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  ((II):  $x(\text{Yb}) = 0.1, 0.3$ ; (III):  $x(\text{Er}) = 0.1; 0.15$ ) изучено методами высокотемпературной терморентгенографии и ДСК. Твердый раствор (II) состава  $x_{\text{Yb}} = 0.1$  с моноклинной ячейкой ( $2a \times b \times 2c$ ) гомогенен при нагревании до  $440^\circ\text{C}$ . Выше данной температуры рефлексы с нечетными индексами  $h$  и  $l$  исчезают и появляются рефлексы, характеризующие ромбическую модификацию. Наблюдается скачок параметров элементарной ячейки – происходит сокращение ячейки по  $a$  и  $c$ -оси в 2 раза. Таким образом, осуществляется полиморфный переход из моноклинной в ромбическую ячейку. В отличие от твердого раствора с  $x = 0.1$ , в ромбическом твердом растворе (II)  $\text{Ca}_{2.55}\text{Yb}_{0.3}\text{B}_2\text{SiO}_8$  не происходит исчезновения или появления рефлексов в температурном диапазоне  $20\text{--}800^\circ\text{C}$ . При дальнейшем нагревании на рентгенограмме появляются пики силиката  $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  при температурах  $900^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$  для  $x = 0.1$  и  $0.3$ , соответственно, что говорит о начале разложения твердых растворов.

Образцы ряда (III), составы  $x_{\text{Er}} = 0.1$  и  $0.15$ , исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с повышением температуры. В образце  $x = 0.1$  происходит перестройка структуры с увеличением температуры, а в образце  $x = 0.15$  не наблюдается заметных изменений в спектрах КРС, что подтверждает данные терморентгенографического эксперимента: моноклинный твердый раствор с  $x = 0$  претерпевает фазовый переход, 1 в то время как с  $x = 0.15$ .

*Фазовый переход*  $\beta \leftrightarrow \alpha$ . Температуры полиморфного перехода твердых растворов, определенные по данным терморентгенографии и ДСК, хорошо согласуются между собой. На рисунке 3 показано, что замещение  $\text{Ca} \rightarrow \text{Yb}$  приводит к снижению температуры фазового перехода. По данным ДСК переход  $\beta \leftrightarrow \alpha$  происходит при  $490^\circ\text{C}$  в недопированном  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , в моноклинном твердом растворе ( $x = 0.1$ ) температура перехода снижается до  $420^\circ\text{C}$ , в двухфазном образце ( $x = 0.15$ ) переход происходит при  $390^\circ\text{C}$ , в то время как образец с  $x = 0.3$  является ромбическим в исследуемом интервале температур. Результаты терморентгенографического исследования указывают на то, что фазовый переход первого рода от моноклинной к ромбической модификации в образце с  $x = 0.1$  происходит при  $440 \pm 5^\circ\text{C}$ . Рефлексы силиката  $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  появляются при температуре около  $800^\circ\text{C}$ .

При замещении  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{REE}^{3+} + \square$  объем элементарной ячейки уменьшается для моноклинных и ромбических твердых растворов. Данный факт обусловлен различием в радиусах атомов  $\text{Ca}$  и  $\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$ . Для КЧ = 9:  $R_{\text{крист}}(\text{Ca}) = 1.32 \text{ \AA}$  и  $R_{\text{крист}}(\text{Yb}) = 1.182 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{крист}}(\text{Er}) = 1.202 \text{ \AA}$ .

Если при допировании боросиликата ионами иттербия полиморфный переход из моноклинной в ромбическую ячейку (например, в образце с  $x = 0.1$ ) происходит при температуре  $450^\circ\text{C}$  (по данным терморентгенографии), то при допировании ионами эрбия в твердом растворе с таким же количеством допанта ( $x = 0.1$ ) термический полиморфный переход происходит при  $420^\circ\text{C}$ .

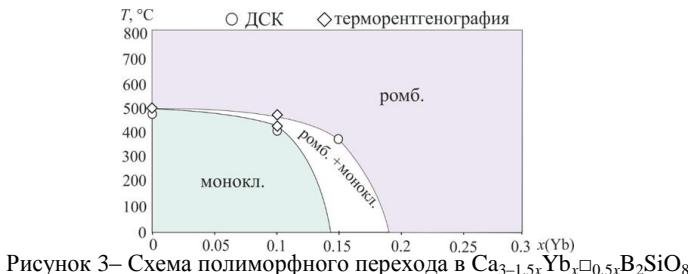


Рисунок 3— Схема полиморфного перехода в  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$

Определены кристаллические структуры твердых растворов  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  с  $x = 0.2$  и  $0.3$  (таблица 1). Они структурно близки

ромбической фазе  $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , кристаллизуются в пр. гр. *Pnma*. Гетеровалентное замещение приводит к образованию вакансий в соответствии со схемой:  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$  ( $\square$  – вакансия). Основой структур являются разупорядоченные боросиликатные псевдоцепочки, вытянутые вдоль оси  $b$ . Полиэдры  $\text{Ca1/Yb1}$  связаны между собой по ребрам и углам и формируют трехмерный каркас, в которых полости заполнены разупорядоченными боросиликатными псевдоцепочками, вытянутыми вдоль оси  $b$ . Согласно формуле аниона  $[\text{B}_2\text{SiO}_8]^{6-}$ , цепь состоит из связанных по вершинам полиэдров  $\text{TO}_x$  ( $T = \text{B}, \text{Si}; x = 3\text{--}4$ ). Атомы В и Si статистически распределены в одной позиции: в случае нахождения в ней Si реализуется тетраэдр  $\text{SiO}_4$ , в случае В – треугольник  $\text{BO}_3$ .

*Люминесцентные свойства.* Спектры поглощения исследуемых образцов (II) демонстрируют пик в спектральной области 900–1000 нм, который соответствует электронному переходу  $^2\text{F}_{7/2} - ^2\text{F}_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Положение края оптического поглощения всех образцов лежит в области 350 нм. Введение различных концентраций иттербия не влияет на ширину запрещенной зоны. Накачка в полосу поглощения иттербия приводит к появлению сильной люминесценции с максимумом при 975 нм и плечом около 1000 и 1025 нм, что связано с электронным переходом  $^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$  ионов иттербия. Интенсивность свечения возрастает вместе с концентрацией ионов иттербия.

Спектры фотолюминесценции образцов (III) при возбуждении в полосу поглощения 377 нм характеризуются крайне низкой интенсивностью полос люминесценции ионов эрбия по сравнению с собственной люминесценцией матрицы. Такая слабая люминесценция может быть обусловлена низкой вероятностью излучательных переходов и высокой вероятностью безызлучательной релаксации возбужденных состояний активных ионов и/или миграции энергии между ними.

**Глава 5. Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение боросиликата  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ .** Поликристаллический образец  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  получен методом твердофазных реакций. Для роста монокристаллов пригодных для рентгеноструктурного анализа, таблетки были выдержаны при 1600 °C / 3 ч. В результате зерна укрупнились и стало возможным отобрать монокристаллы.

Распределение рефлексов демонстрировало ряд особенностей. Во-первых, в дальней угловой области рефлексы были слишком диффузными. Расстояние между ближайшими рефлексами значительно различалось, что делало невозможным приписать их одному домену. Все особенности указывали на двойникование образца. Полное описание дифракционной картины возможно с использованием шести моноклинных доменов, три из которых связаны поворотом на 120° вокруг оси  $b$ , а три других связаны с ними поворотом вокруг оси  $c$  на 180°. При

в этом имеются как неперекрывающиеся рефлексы, так и перекрывающиеся. Среди последних одни представляют собой наложение рефлексов от двух доменов, а другие – от шести. Результатом такого псевдо-мероэдрического двойникования является гексагональная симметрия дифракционной картины. Конечная модель включала анизотропные параметры смещений для всех атомов, за исключением позиции бора и двух расщепленных позиций кислорода. Модель структуры  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ , полученная по монокристальным данным, хорошо совпала с данными метода Ритвельда.

Структура определена в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/c$  (таблица 1). В структуре есть 6 независимых позиций кальция, 2 позиции кремния, 1 позиция бора и 12 позиций кислорода. Атомы В и Si упорядочены. Позиция Саб заселена на 1/2, а ближайшая к ней позиция атома кислорода расщеплена на подпозиции O6 и O7 (величина расщепления 1.028(6) Å). Боросиликат  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  состоит из каркаса полиэдров  $[\text{CaO}_5]$  и  $[\text{CaO}_6]$ , в полостях которых расположены изолированные  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{BO}_3]$  группы (рисунок 4).

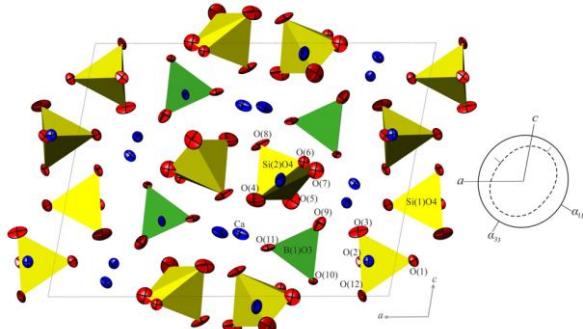


Рисунок 4 – Проекция кристаллической структуры  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  на плоскость  $ac$  и сечения поверхности тензора термического расширения в сопоставлении со структурой. Фигуры тензора приведены для комнатной температуры (сплошная линия) и для 1000 °C (штриховая линия).

Кристаллическая структура  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  подобна структуре минерала сперрита  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ . Основным отличием  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  от структуры сперрита является наличие дополнительной наполовину заселенной позиции кальция (Саб), что связано с компенсацией зарядов  $2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{BO}_3^{3-} + \text{Ca}^{2+}$ . Появление дополнительной позиции кальция приводит к увеличению параметра  $b$  элементарной ячейки  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  ( $b = 6.834(5)$  Å) по сравнению со сперритом  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$  ( $b = 6.705$  Å). В структуре сперрита  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$  группы  $\text{CO}_3^{2-}$  чередуются между собой вдоль оси  $b$ , в то время как в  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  группы  $\text{BO}_3^{3-}$  чередуются с наполовину заселенной позицией Саб. Ближайшая к этой позиции кальция

позиция кислорода расщеплена на две подпозиции O6 и O7. Наличие дополнительной позиции Ca6 приводит к искажению  $\text{BO}_3$ -группы по сравнению с плоской  $\text{CO}_3$ -группой в структуре сперрита.

Термическое расширение слабо анизотропно:  $\alpha_{11} = 10$ ,  $\alpha_{22} = 16$ ,  $\alpha_{33} = 12 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  при  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Максимально структура расширяется перпендикулярно плоскости  $[\text{BO}_3]$ , а минимально в плоскости  $[\text{BO}_3]$ , в которой расположены короткие и прочные связи B–O, полизидры  $[\text{BO}_3]$  ориентированы практически параллельно плоскости (010).

**Глава 6. Термическое поведение боратов кальция.** Термическое расширение четырех боратов кальция  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  изучено методом порошковой терморентгенографии (рисунок 5).

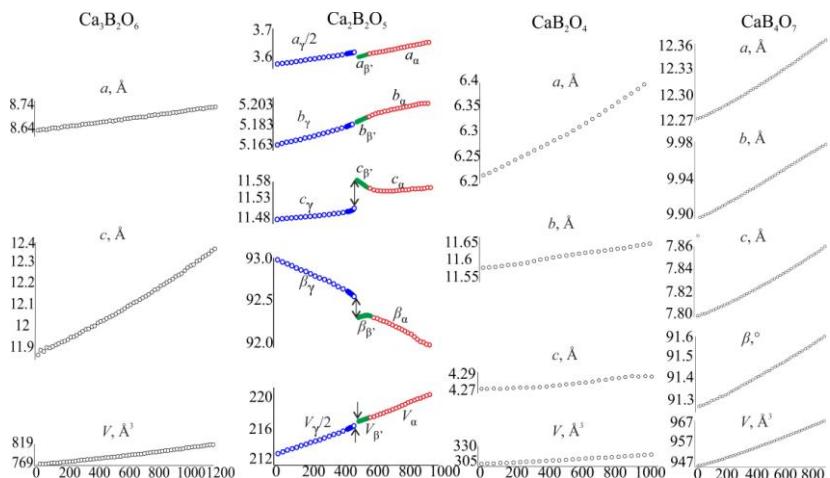


Рисунок 5—Графики зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ .

*Полиморфные переходы в  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .* На кривой нагревания ДСК в интервале температур  $30$ – $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдаются два эндотермических эффекта при  $500$  и  $516 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , которые, соответственно, по-видимому, двум полиморфным переходам. При терморентгенографическом исследовании около  $520 \text{ }^{\circ}\text{C}$  фиксируется исчезновение некоторых рефлексов. Большинство рефлексов с нечетными индексами  $h$  исчезают, а с четными значениями переходят в рефлексы  $hkl$ , значения  $h$  в которых можно сократить вдвое (например,  $200 \rightarrow 100$ ;  $211 \rightarrow 111$ ). При этом параметр  $a$  и объем элементарной ячейки уменьшаются в 2 раза.

На дифракционной картине при температуре  $520$ – $580 \text{ }^{\circ}\text{C}$  зафиксированы несколько дополнительных рефлексов, наиболее интенсивные на углах  $2\theta = 28$  и  $48^\circ$  (рисунок 6). В области данных

температуру отсутствует скачок в параметрах элементарной ячейки, но можно заметить изменение зависимости параметров от температуры, что говорит о возможном существовании промежуточной модификации  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . По аналогии с полиморфами  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , обозначим  $\gamma\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  как низкотемпературный полиморф, существующий до 520 °C,  $\beta'\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  – промежуточный, существующий в интервале 520–580 °C и  $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  – высокотемпературный, существующий выше 580 °C. На рисунке 5 параметр  $a$  и объем элементарной ячейки  $\gamma\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  уменьшены вдвое для сопоставления параметров  $\gamma$ - и  $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

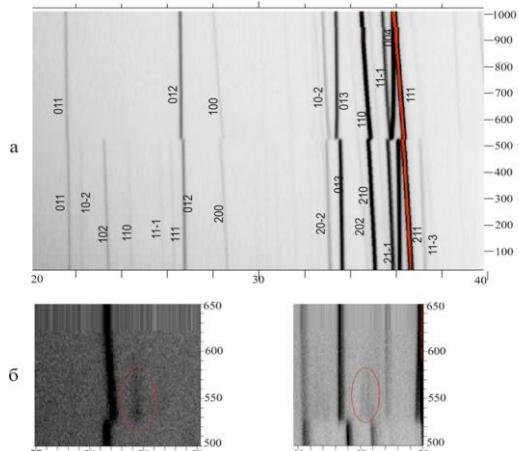


Рисунок 6 - а –Дифракционная картина  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  в интервале температур 25–1010 °C, б – фрагменты дифракционной картины в интервалах температур 27–30 и 46–50°C.

Переход  $\gamma \leftrightarrow \beta'$  происходит через двухфазную область (520–530 °C) со скачком параметров и объема ячейки, т. е. является переходом первого рода. При следующем переходе  $\beta' \leftrightarrow \alpha$  скачок объема ячейки отсутствует.

*Кристаллическая структура высокотемпературной модификации  $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$*  определена методом Риттельда при 600 °C. Поскольку серия полиморфных переходов в  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  подобна серии в  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , исходной моделью для уточнения была  $\alpha\text{-Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Структура  $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , как и  $\gamma$ -модификация, имеет моноклинную сингонию и кристаллизуется в пр. гр.  $P2_1/c$  ( $a = 3.64069(5)$ ,  $b = 5.20396(8)$ ,  $c = 11.58829(15)$  Å,  $\beta = 92.3136(7)$ °,  $V = 219.373(5)$  Å<sup>3</sup>). Основой структуры являются изолированные пирамидальные группы  $\text{B}_2\text{O}_5$  из двух треугольников  $\text{BO}_3$ . В отличие от  $\gamma\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , где атомы Ca координированы шестью (2.303–2.422 Å) или семью (2.289–2.667 Å) атомами кислорода, в высокотемпературном полиморфе  $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  кальций окружен шестью атомами кислорода с

расстояниями  $\text{Ca}-\text{O}$  2.333–2.506 Å, где пять позиций заселены полностью, а позиция ( $\text{O}3$ ) наполовину. По сравнению с высокотемпературной  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  кристаллическая структура низкотемпературной модификации  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  упорядочена и имеет сверхструктуру  $2a \times b \times c$ . Отличие структур модификаций  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  состоит во взаимной ориентации треугольников  $\text{BO}_3$  в пироборатных группах.

#### *Термическое расширение боратов кальция*

**$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$**  (#1894–ICSD). Тригональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $a = 8.6377$ ,  $c = 11.849$  Å,  $V = 765.612$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ , к. ч. Ca 8, B 3. Кристаллическая структура состоит из изолированных треугольников  $\text{BO}_3$ , расположенных перпендикулярно оси  $c$  (рисунок 7). Максимальное термическое расширение наблюдается в направлении, перпендикулярном плоскости боратных треугольников, т. е. вдоль оси  $c$  и составляет  $\alpha_{33} = 35 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>, а минимальное – в плоскости (001)  $\alpha_a = \alpha_b = 8.9 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>.

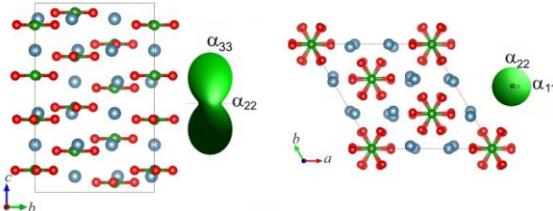


Рисунок 7 – Кристаллическая структура  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$  и фигуры тензора термического расширения

**$\gamma\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$**  (# 66516–ICSD). Моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 7.234$ ,  $b = 5.181$ ,  $c = 11.524$  Å,  $\beta = 92.94^\circ$ ,  $V = 431.34$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , к. ч. Ca 6, 7; B 3.

**$\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$**  (данная работа). Моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 3.638$ ,  $b = 5.2012$ ,  $c = 11.5822$  Å,  $\beta = 92.319^\circ$ ,  $V = 219.019$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , к. ч. Ca 6; B 3. Структуры обеих модификаций состоят из изолированных дуборатных групп  $[\text{B}_2\text{O}_5]$  (два треугольника) (рисунок 8).

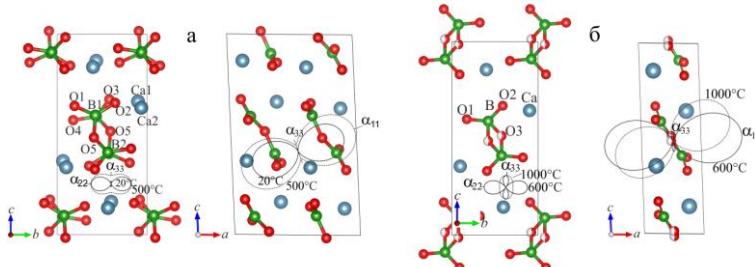


Рисунок 8 – Кристаллические структуры (а)  $\gamma\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , (б)  $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  и фигуры тензора термического расширения

Термическое расширение модификаций  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  резко анизотропно – максимальное термическое расширение практически перпендикулярно плоскости пироборатных групп.

**$\text{CaB}_2\text{O}_4$**  (# 62430–ICSD). Ромбическая сингония, пр. гр.  $Pnca$ ,  $a = 6.2046$ ,  $b = 11.5865$ ,  $c = 4.2747 \text{ \AA}$ ,  $V = 307.31 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , к. ч. Ca 8; В 3. Структура состоит из гофрированных цепочек из связанных по вершинам борокислородных треугольников  $\text{BO}_3$ , расположенных вдоль оси  $c$  (рисунок 9). Термическое расширение резко анизотропно:  $\alpha_{11} = 27.5$ ,  $\alpha_b = 5.6$ ,  $\alpha_c = 3.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Структура интенсивно расширяется вдоль оси  $a$ , в направлении, перпендикулярном плоскости боратных треугольников. Минимальное расширение происходит вдоль  $\text{BO}_3$ -цепей.

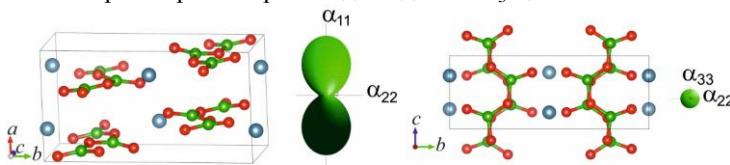


Рисунок 9 – Кристаллическая структура  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  и фигуры тензора термического расширения

**$\alpha\text{-CaB}_4\text{O}_7$**  (# 200081–ICSD). Моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 12.34$ ,  $b = 9.95$ ,  $c = 7.85 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.1^\circ$ ,  $V = 963.2 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ , к. ч. Ca 7, 8; В 3, 4. Кристаллическую структуру составляет каркас, состоящий из треугольников  $\text{BO}_3$  и тетраэдров  $\text{BO}_4$  (рисунок 10). Направление максимального расширения структуры ( $\alpha_{11} = 10.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) совпадает с диагональю тупого угла параллелограмма  $ac$ , а минимальное расширение происходит вдоль второй диагонали. Чуть менее интенсивно структура расширяется вдоль оси моноклинности:  $\alpha_{22} = \alpha_b = 8.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

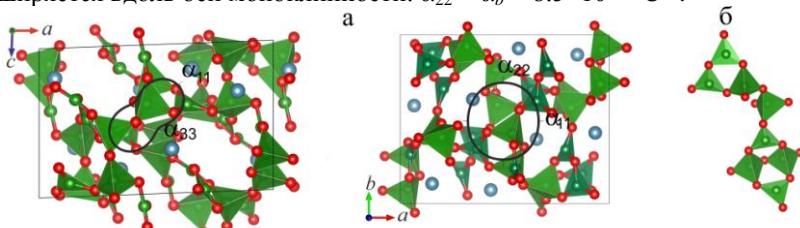


Рисунок 10 – Кристаллическая структура бората  $\alpha\text{-CaB}_4\text{O}_7$  в двух проекциях (а) и его полианион (б)

*Термическое расширение боратов щелочноземельных металлов.* При построении графика зависимости среднего объемного термического расширения от радиуса щелочноземельного катиона видна тенденция к возрастанию расширения с увеличением радиуса катиона. В стехиометрии

$M_3B_2O_6$  ( $M = Mg, Ca, Sr$ ) борат  $Mg_3B_2O_6$  расширяется слабее всего ( $\alpha_V = 30 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). Такой же характер расширения имеет место и в боратах другой стехиометрии  $M_2B_2O_5$  ( $M = Ca, Sr$ ) и  $MB_2O_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ): минимальное расширение наблюдается в соединении с катионом меньшего радиуса, т.е в боратах кальция. Такая зависимость является следствием увеличения длин связей  $M-O$  и соответственно уменьшения их прочности в ряду от  $Mg$  до  $Ba$ . Среднее значение объемного расширения постепенно увеличивается от 30 ( $Mg$ ) до 42 ( $Ba$ )  $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  за счет увеличения размера  $M^{2+}$ .

При увеличении содержания  $B_2O_3$  в системах  $MO-B_2O_3$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) наблюдается тенденция к уменьшению объемного расширения в результате увеличения степени полимеризации. С возрастанием количества бора, который является центральным атомом в треугольном или тетраэдрическом радикале, увеличивается степень полимеризации анионных радикалов, ослабевают химические связи, уменьшается температура плавления и объемное термическое расширение.

*Прочностные свойства* (температура плавления, объемное термическое расширение) химических соединений определяются энергией его наименее прочных связей. В боратах мерой прочности может служить величина остаточного заряда одного треугольника  $BO_3$  / тетраэдра  $BO_4$ , поскольку наименее прочными являются связи вне анионных комплексов [6]. Корреляции между температурой плавления, объемного термического расширения и величиной остаточного заряда боратов щелочноземельных металлов показаны на рисунке 11. Уменьшение величины остаточного заряда одного треугольного / тетраэдрического радикала диктует практически линейное понижение прочностных свойств в ряду боратов с изолированными треугольниками, сдвоенными треугольниками, циклическими группами из трех треугольников и цепей из треугольников.

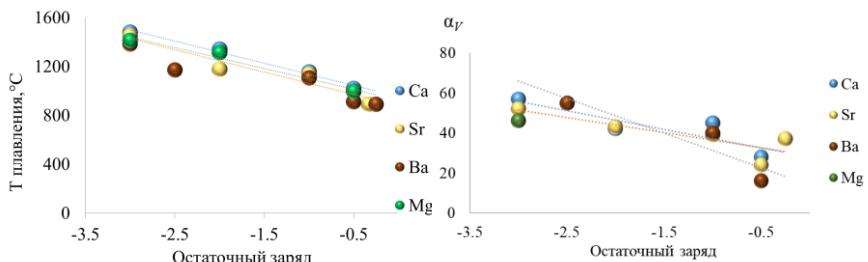


Рисунок 11 – Зависимость объемного термического расширения и температуры плавления от остаточного заряда полианиона, рассчитанного на один полиэдр

*Анизотропия термического расширения.* Если объемное термическое расширение соединений определяется его наименее прочными связями, то анизотропия расширения отражает скорее распределение наиболее прочных связей. Связь В–О является существенно ковалентной и поэтому очень короткой (среднее значение длины связи 1.37 Å в треугольниках и 1.47 Å в тетраэдрах [7]). По этой причине тепловые колебания атомов бора и кислорода максимальны в направлениях, перпендикулярных этой связи. Наиболее высокая анизотропия расширения наблюдается для боратов  $M_3B_2O_6$  и  $M_2B_2O_5$  (0D), а также  $MB_2O_4$  (1D), построенных из треугольников  $BO_3$  ( $M = Ca$  и  $Sr$ ): структура сильно расширяется перпендикулярно плоскостям  $BO_3$ , т. е. вдоль направления более слабых связей в кристаллической структуре. Анализ термического расширения боратов кальция, стронция, бария и магния с их кристаллическим строением показал, что среди боратов, построенных из треугольников  $BO_3$ , проявляющих резкую анизотропию термического расширения, максимальной анизотропией характеризуются бораты с минимальным остаточным зарядом анионного полиэдра  $[BO_3]^-$ .

### Основные результаты

На основании исследований методами рентгеноструктурного анализа моно- и поликристаллов, терморентгенографии, термического анализа (ДСК, ТГ), колебательной спектроскопии, изучены термические структурные преобразования и фазовые превращения боросиликатов и боратов кальция, синтезированных твердофазным методом и кристаллизацией из расплава (более 100 образцов 30 составов боросиликатов и 5 боратов кальция):

1. По монокристальным рентгendifракционным данным решена кристаллическая структура низкотемпературного полиморфа  $\beta\text{-Ca}_3B_2SiO_8$ . Основным различием структур низко- и высокотемпературной модификаций является ориентационное упорядочение – разупорядочение боросиликатных псевдоцепей. В моноклинной структуре  $\beta\text{-Ca}_3B_2SiO_8$  упорядочение псевдоцепей приводит к образованию сверхструктуры  $2a \times b \times 2c$ , которая исчезает с повышением температуры в ромбическом разупорядоченном  $\alpha$ -полиморфе, что вызвано повышением тепловых колебаний атомов и возрастающей подвижностью атомов кислорода. Обратимый моноклинный  $\leftrightarrow$  ромбический переход относится к I роду.

2. На основе  $\beta\text{-Ca}_3B_2SiO_8$  обнаружен и синтезирован ряд новых твердых растворов (I)  $\beta\text{-Ca}_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.74$ ) с анионным замещением  $Si^{4+}O_4 \rightarrow B^{3+}O_3/BO_4$ , кристаллизующихся в моноклинной сингонии. С повышением температуры моноклинные твердые растворы переходят в ромбические  $\alpha\text{-Ca}_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ : с увеличением содержания  $B_2O_3$  температура перехода возрастает. Выше 900–940 °C ромбические твердые растворы  $\alpha\text{-Ca}_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$  начинают разлагаться в твердом

состоянии с образованием  $\text{CaSiO}_3$ . Термическое расширение обеих модификаций  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  и твердых растворов на его основе резко анизотропно и максимально вдоль боросиликатных псевдоцепочек.

**3.** Синтезированы две новые серии твердых растворов  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_{x\square 0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ , где  $\text{REE} = \text{Yb}$  (**II**),  $\text{Er}$  (**III**). Установлено, что при увеличении содержания ионов  $\text{REE}^{3+}$  происходит обратимый полиморфный переход (моноклинный  $\leftrightarrow$  ромбический). При малом количестве допанта твердые растворы имеют моноклинную сингонию и структурно подобны полиморфу  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ . При увеличении количества дипирирующего иона твердые растворы структурно подобны модификации  $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  ромбической сингонии. Аналогичный полиморфный переход происходит с увеличением температуры. Методами термогравиации и ДСК определены температуры полиморфных переходов полиморфных переходов: гетеровалентное катионное замещение снижает температуру перехода. С увеличением радиуса катиона при гетеровалентном замещении понижается как температура полиморфного перехода моноклинный  $\leftrightarrow$  ромбический, так и количество редкоземельного иона, необходимое для осуществления перехода. Получены люминесцентные характеристики для обеих серий твердых растворов.

По моноクリстальным рентгенодифракционным данным расшифрованы и уточнены кристаллические структуры двух представителей (**II**) ряда ( $x_{\text{Yb}} = 0.2$  и  $0.3$ ). Экспериментально показано, что в твердых растворах позиция  $\text{Ca} / \text{Yb}$  расщеплена, в результате гетеровалентного замещения  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$  формируются вакансии.

**4.** Определена кристаллическая структура низкотемпературной фазы  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ . Каркас боросиликата состоит из полиэдров  $[\text{CaO}_5]$  и  $[\text{CaO}_6]$ , в полостях которых расположены изолированные  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{BO}_3]$  группы.  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  структурно подобен минералу сперриту,  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ . Исследованный кристалл представлял собой двойник, образованный шестью доменами. Термическое расширение структуры  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  слабо анизотропно, благодаря большому количеству тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  по сравнению с треугольниками  $[\text{BO}_3]$ . Тем не менее С предпочтительной ориентации борокислородных треугольников.

**5.** Впервые обнаружены полиморфные переходы  $\gamma \leftrightarrow \beta' \leftrightarrow \alpha$  в борате  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . По порошковым данным при  $600^\circ\text{C}$  определена структура высокотемпературного полиморфа  $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , изоструктурного  $\alpha\text{-Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

**6.** Сопоставительный анализ кристаллического строения боратов кальция, стронция, бария и магния с прочностными свойствами (температура плавления, термическое расширение) показал, что уменьшение величины остаточного заряда одного треугольного / тетраэдрического радикала диктует практически линейное понижение прочностных свойств в ряду боратов с изолированными треугольниками, сдвоенными треугольниками, циклическими группами из трех

треугольников и цепями из треугольников; появление в данных боратах тетраэдров, начиная с остаточного заряда 0.5 не нарушает линейности, что среди боратов, построенных из треугольников  $\text{BO}_3$ , и как было показано ранее, проявляющих резкую анизотропию термического расширения, максимальной анизотропией характеризуются бораты с минимальным остаточным зарядом анионного полиэдра  $[\text{BO}_3]^-$ .

### Публикации по теме диссертации

*Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:*

**1.** Бубнова, Р.С. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , фазовый переход и термическое расширение обеих модификаций / Р.С. Бубнова, С.Н. Волков, **В.А. Юхно**, М.Г. Кржижановская // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 4. – С. 483-494.

**2. Юхно, В.А.** Новые твердые растворы  $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  / В.А. Юхно, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43. – № 5. – С. 547-550.

**3.** Volkov, S.  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ : Six-fold twinning, crystal structure and thermal expansion / S. Volkov, **V. Yukhno**, R. Bubnova, V. Shilovskikh // Zeitschrift für Kristallographie, Crystalline Materials. – 2018. – Vol. 233. – No. 6. – P. 379-390.

**4. Yukhno, V.A.** Novel solid solutions of  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\Box_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ : Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal properties / V.A. Yukhno, R.S. Bubnova, A.V. Povolotskiy, S.N. Volkov, I.E. Kolesnikov, M.G. Krzhizhanovskaya, V.L. Ugolkov // Solid State Sciences. – 2018. – Vol. 83. – P. 82-89.

**5. Юхно, В.А.** Новые твердые растворы  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\Box 0.5_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ : Синтез, фазовый переход под воздействием изоморфных замещений и температуры, термическое расширение и люминесцентные свойства полиморфов / В.А. Юхно, А.В. Повоцкий, М.Г. Кржижановская, И.Е. Колесников, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46. – № 5. – С. 497-508.

*Тезисы докладов научных конференций:*

**1. Юхно, В.А.** Синтез, допиривание и фазовый переход в боросиликате  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  / В.А. Юхно, С.Н. Волков, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Конференция «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России». – Санкт-Петербург, 2015. – С.75.

**2. Юхно, В.А.** Люминесцентные свойства и фазовый переход боросиликата  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  / В.А. Юхно, С.Н. Волков, А.В. Повоцкий, Р.С. Бубнова // VII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург, 2015. – С.137.

**3. Юхно, В.А.** Фазовый переход в  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Научная конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов». – Санкт-Петербург, 2016. – С.16.

**4. Юхно, В.А.**  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  и твердые растворы на основе / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская // Региональная конференция Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России. – Санкт-Петербург, 2016. – С. 118.

**5.** Волков, С.Н. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации  $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , фазовый переход и термическое расширение низко- и высокотемпературной модификаций / С.Н. Волков, **В.А. Юхно**, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская // VIII Национальная кристаллохимическая конференция. – Сузdal, 2016. – С.238.

**6. Юхно, В.А.** Стабилизация ромбической модификации  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  ионами Yb и ее структура/ В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Первый Российский кристаллографический конгресс. –Москва, 2016 – С. 113.

**7.** Горелова, Л.А. Температурная эволюция структурно-химической сложности боросиликатов кальция / Л.А. Горелова, **В.А. Юхно** [et al.] // Первый Российский кристаллографический конгресс. – Москва, 2016. – С. 68.

**8.** Bubnova, R. Thermal Expansion of Alkaline-Earth Borates / R. Bubnova, **V. Yuhno**, M.G. Krzhizhanovskaya, S. Filatov // 32nd European Crystallographic Meeting ECM 32. – Vienna, Austria, 2019. – P. 260.

**9. Юхно, В.А.** Синтез, строение и свойства люминофоров на основе  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$  ( $\text{REE} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Eu}$ ). / В.А. Юхно, С.Н. Волков, И.Е. Колесников [et al.] // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. –С.534

**10. Юхно, В.А.** Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение боросиликата  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Научные чтения Кристаллохимия в пространстве и времени. – Москва, 2019. – С.107

**11. Юхно, В.А.** Новые боросиликаты в системе  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : кристаллические структуры, термические и люминесцентные свойства / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // XVII Молодежная конференция ИХС РАН. – Санкт-Петербург, 2019. – С.120-121.

### **Список цитируемой литературы**

1. Eberstein, M. Influence of the glass phase on densification, microstructure, and properties of low-temperature cofired ceramics / M. Eberstein , T. Rabe , W.A. Schiller // Int. J. Ceram. Technol. – 2006. – Vol. 3. – P. 428–436.
2. Sebastian, M.T. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review / M.T. Sebastian , H. Jantunen // Intern. Mater. Rev. – 2008. – Vol. 53. – P. 57–90.3.
3. Hunt , J.R.. Reticular synthesis of covalent organic borosilicate frameworks / J.R. Hunt , C.J. Doonan, J.D. LeVangie [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130. – No. 36. – P. 11872-11873.
4. Mai, H.X.. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controlled synthesis and optical properties. / H.X. Mai, Y.W. Zhang, R. Si [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128. – No. 19. – P. 6426-6436.
5. Veron, E.. Synthesis and structure determination of  $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$ : a new calcium borosilicate / E. Veron, M.N. Garaga, D. Pelloquin [et al.] // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52. – P. 4250–4258.
6. Филатов, С.К. Высокотемпературная кристаллохимия / С.К. Филатов. Л.: Недра, 1990. – 288 с.
7. Hawthorne, F.C. The crystal chemistry of boron / F.C. Hawthorne, P.C. Burns, J.D. Grice // Rev. Mineral. – 1996. – Vol. 33. – P. 41-116.
8. Bubnova, R.S. High-temperature borate crystal chemistry / R.S. Bubnova, S.K. Filatov // Z. Kristallogr. – 2013. – Vol. 228. – P. 395–427.