

На правах рукописи

Волков Сергей Николаевич

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2016

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: доктор химических наук
Бубнова Римма Сергеевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кузьмичева Галина Михайловна,
ФГБОУ ВО Московский технологический университет,
Москва, профессор кафедры физики и химии твердого
тела.

доктор химических наук
Сорокина Наталия Ивановна,
ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В.
Шубникова Российской академии наук (ИК РАН),
Москва, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.**

Защита состоится «26» апреля 2016 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 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.

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

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета к.х.н.



Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Бораты и боросиликаты щелочноземельных металлов и висмута привлекательны для промышленности в качестве оптических и люминесцентных материалов. Среди них известны нелинейно-оптические бораты β - BaB_2O_4 , α - BiB_3O_6 , BaBiBO_4 (система $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$), а обнаруженный автором диссертации борат $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ является новым членом известного семейства боратов $A_3RE_2(\text{BO}_3)_4$, $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, к которому, в частности относятся люминесцентные бораты $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Люминофорами являются допированные редкими землями $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$; в работе исследована кристаллическая структура твердых растворов в политермическом разрезе $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5-\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Исследованию системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ посвящено немало работ, это связано с нелинейно-оптическими свойствами многих боратов системы. Настоящая работа направлена на поиск таких фаз в системе и на изучение их фазообразования.

Помимо материаловедческого аспекта, работа имеет фундаментальную направленность, так как рассматривает такие кристаллохимические явления как полиморфизм, изоморфизм, соотношения «состав–структура–свойства» фаз и выявление причин аномалий их термического поведения.

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

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

анизотропии теплового расширения и механизма полиморфных превращений изученных фаз.

Методы синтеза и исследований. 1. Образцы синтезировали методами твердофазных реакций и кристаллизации из расплава. 2. Фазовый состав и характеризацию образцов проводили методами рентгеновской дифракции на поликристаллах. 3. Решение кристаллических структур выполняли прямыми методами и методом изменения знака заряда («charge flipping»), при уточнении также использовали подходы многомерной кристаллографии. 4. Термическое поведение и фазовые переходы изучали методами порошковой терморентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и диэлектрической спектроскопии. Коэффициенты тензора термического расширения определяли по данным порошковой терморентгенографии.

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

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

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

– Обнаружено термическое сжатие в оксоборате BaViVO_4 , сопровождающееся аномалиями температурной зависимости теплоемкости и диэлектрической восприимчивости.

– Обнаружены полиморфные превращения типа «порядок-беспорядок» боратов $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$, происходящие вследствие разупорядочения катионов Ba–Na.

– Выполнено первое уточнение несоразмерно-модулированных структур в классе боросиликатов: структура твердых растворов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ описана как периодичная в (3+2)-мерном пространстве.

Защищаемые положения.

1. Новый метастабильный борат $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ принадлежит структурному семейству $A_3RE_2(BO_3)_4$, где $A = Ca, Sr, Ba$, его структура образована изолированными треугольниками BO_3 , катионные позиции расщеплены.
2. Структура нового бората $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ образована новым сложным борокислородным слоистым полианионом, предпочтительная ориентировка триборатных групп в котором определяет резкую анизотропию его теплового расширения.
3. Бораты $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$ при нагревании испытывают термический обратимый полиморфный переход типа «порядок-беспорядок», в процессе перехода исчезает двукратная сверхструктура, что связано с разупорядочением катионов Ba/Na.
4. Твердые растворы боросиликатов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ обладают несоразмерно-модулированной структурой, которая описывается в (3+2)-мерном пространстве.

Практическая значимость. Расширены сведения о фазовых отношениях в системе $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$, в том числе обнаружены два новых бората, один из которых ($Ba_3Bi_2(BO_3)_4$) относится к семейству боратов $A_3RE_2(BO_3)_4$ с люминесцентными свойствами. Несоразмерно-модулированные твердые растворы $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ представляют практический интерес в связи с люминесцентными свойствами крайних членов этого ряда, допированных редкими землями.

Разработанный с участием автора программный комплекс РТТ, предназначенный для обработки терморентгеновских экспериментальных данных, апробирован на международной конференции ЕСМ2015, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

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

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

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

Работа выполнялась в Институте химии силикатов РАН под руководством проф., д.х.н., зав. лаб. Структурной химии оксидов Р.С. Бубновой и на Кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ под руководством проф. д.г.-

м.н. С.К. Филатова. Рентгеновские эксперименты выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования» и на Кафедре кристаллографии СПбГУ. Комплексный термический анализ проводился в Российском центре коллективного пользования по исследованию наночастиц, наноструктур, нанокомпозитов ИХС РАН и в ресурсном центре СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования».

Кристаллы боратов $Ba_2Vi_3B_{25}O_{44}$ и $BaViBO_4$ выращены д.х.н. А.В. Егорышевой и к.х.н. В.Д. Володиным (ИОНХ РАН, Москва), образцы боратов $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$ получены в группе проф. д.т.н. А.Е. Коха (ИГМ СО РАН, Новосибирск) и переданы нам Т.Н. Светляковой для совместных исследований; поли- и монокристаллические образцы твердых растворов боросиликатов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.52, 0.78$ синтезированы О.Л. Белоусовой (ИХС РАН, Санкт-Петербург).

Исследования выполнялись в рамках бюджетных тем РФФИ (12–03–31740-мол-а (рук.); 14–03–32076-мол-а (исп.); 15–03–05845 (исп.); ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (мероприятие 1.1, соглашение №8366); ПФИ ОХНМ (2012–2014).

Личный вклад автора заключается в синтезе большинства поликристаллических образцов, выполнении рентгенофазового анализа всех образцов; постановке задачи для терморентгенографических измерений и проведении одного из них ($Ba_2Vi_3B_{25}O_{44}$), обработке данных; получении данных дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии боратов $BaViBO_4$ и $Ba_3Vi_2(BO_3)_4$, интерпретации полученных результатов. Автором получена основная часть монокристаллических рентгендифракционных данных, по которым им определены кристаллические структуры, в том числе несоразмерно-модулированные.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальной части работы (глава 2), изложения основных результатов работы (главы 3–7), выводов, списка цитируемой литературы (153 наименования). Общий объем работы составляет 136 страниц машинописного текста, содержащего 58 рисунков и 22 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Кристаллохимия и фазообразование соединений систем $\text{BaO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. В первой главе приводятся основные понятия кристаллохимии боратов [1], описываются фазовые отношения в системах $\text{BaO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и некоторых других системах, смежных с ними [2, 3 и др.], описывается кристаллохимия соединений этих систем.

II. Методы синтеза и исследований. Методами твердофазного синтеза и кристаллизации из расплава автором получены поли- и монокристаллические образцы боратов ($\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{BO}_3)_4$ – 15 образцов, $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ – 11 образцов, BaViBO_4 – 10 образцов), изучено их фазообразование.

Характеризация образцов (фазовый состав, определение параметров решетки) проведена методами порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометры Stoe Stadi P, Rigaku MiniFlex II, Bruker AXS D2, ДРОН-3, Rigaku Ultima IV), обработка рентгendifракционных данных проведена преимущественно с использованием программного комплекса PDWIN и PDXL (Rigaku), для рентгенофазового анализа использовались международные базы порошковых рентгendifракционных и структурных данных ICDD PDF-2 (2011) и ICSD-2014(2).

Термическое расширение и полиморфные переходы изучали *in situ* методами терморентгенографии (дифрактометры Stoe Stadi P и Rigaku Ultima IV, оснащенные термоприставками), термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (STA 449 F3 Jupiter NETZSCH и STA 429 NETZSCH). Терморентгенографические данные обрабатывались с использованием программ ТТТ и РТТ [4], созданных в лаборатории ЛСХО ИХС РАН, последняя – при участии автора настоящей диссертации; также использовался программный комплекс Fullprof.

Кристаллические структуры определяли методами рентгеноструктурного анализа. Массивы интенсивностей измерены на дифрактометрах Bruker Kappa Apex Duo, Bruker Smart APEX II, Stoe IPDS-II ($\text{Mo K}\alpha$). Уточнение кристаллических структур выполнено с использованием программ JANA2006 и SHELX.

III. Новые бораты в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.

$\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Этот борат обнаружен нами при попытке синтеза $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$ [2]. После охлаждения расплава (состав $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$), в продуктах кристаллизации были обнаружены кристаллы новой фазы, определенной по данным рентгеноструктурного анализа как $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$.

Твердофазным синтезом $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ получить не удалось, монокристаллы этого бората были получены спонтанной кристаллизацией стехиометрического расплава, впоследствии они были исследованы методом монокристаллической дифрактометрии. По-видимому, обнаруженный борат метастабилен, так как в результате выдержки при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 дней он разложился в твердой фазе с образованием $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и BaBiVO_4 .

Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (таблица 1) определена методом изменения знака заряда по монокристаллическим данным (Bruker Apex II) и уточнена до $R_{obs} = 0.041$ (JANA2006). Структура описана в ромбической сингонии, пр. гр. $Pnam$, относится к структурному семейству боратов $A_3RE_2(\text{BO}_3)_4$ с люминесцентными свойствами, где $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и $RE = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ [5]. Основой кристаллической структуры являются изолированные борокислородные треугольники, ориентированные преимущественно параллельно (001). Позиции $M1$, $M2$ и $M3$ заселены на $3/4$, $2/3$ и $1/6$ атомами Ba и на $1/4$, $1/3$ и на $5/6$ атомами Bi соответственно, эти позиции расщеплены на Ba- и Bi-подпозиции (рисунок 1).

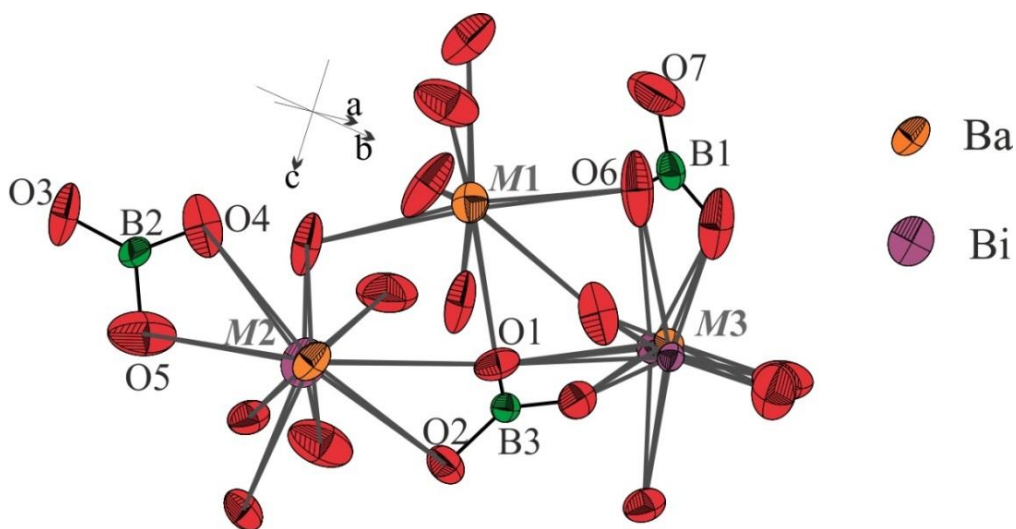


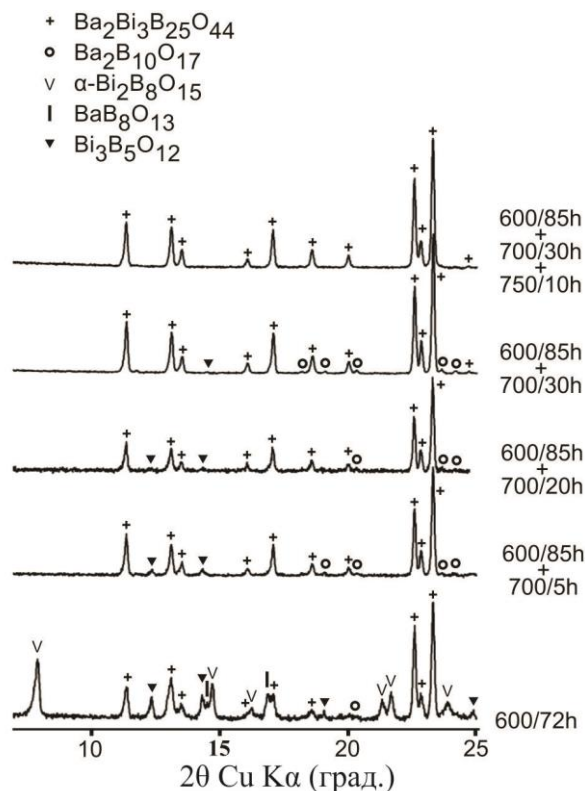
Рисунок 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$.

Таблица 1. Результаты определения и уточнения кристаллических структур

| Соединение | Пр. гр. | a , Å | b , Å | c , Å | R_{obs} | wR_{all} | S |
|--------------------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------|
| $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ | $Pnam$ | 7.9508(5) | 17.399(1) | 8.9791(5) | 0.041 | 0.045 | 1.48 |
| $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ | $R\bar{3}m$ | 7.851(2) | | 46.20(1) | 0.030 | 0.090 | 1.10 |
| $BaBiBO_4$ | $Pnam$ | 8.5846(3) | 9.6942(3) | 5.1539(2) | 0.052 | 0.065 | 1.00 |
| $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ | | | | | | | |
| $x=0.28$ | $Pnma$ | 12.277(2) | 3.9006(7) | 5.409(1) | 0.0765 | 0.0907 | 3.14 |
| $x=0.53$ | $Pnma(0\beta\gamma)000(0\bar{\beta}\gamma)000$ | 12.178(2) | 3.8801(8) | 5.387(1) | 0.0605 | 0.0677 | 3.86 |
| $x=0.78$ | $Pnma(0\beta\gamma)000(0\beta\gamma)000$ | 12.090(4) | 3.864(1) | 5.378(1) | 0.0806 | 0.0830 | 4.53 |

$Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$. После получения бората $BaBiB_{11}O_{19}$ методом твердофазных реакций и спонтанной кристаллизации, монокристаллы соединения были предоставлены первооткрывателями [2] нашей группе. В ходе расшифровки структуры формула была определена как $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$. Для доказательства корректности предложенной формулы мы выполнили твердофазный синтез, в результате которого был получен однофазный образец $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ (рисунок 2). Новая формула соединения позволила уточнить область фазовой диаграммы тройной системы $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$.

Структура определена прямыми методами по монокристалльным рентгенодифракционным данным (Stoe IPDS-II), и уточнена до $R_{obs} = 0.030$ с использованием программного комплекса SHELXL-97, описана в тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}m$ (таблица 1). Структура образована борокислородными слоевыми пакетами толщиной ~ 13 Å, между которыми в октаэдрических пустотах находятся атомы висмута (рисунок 3), атомы бария находятся внутри слоевых пакетов. Пакеты состоят из трех сеток триборатных групп, из которых две внешние и одна внутренняя. Внешние сетки образованы триборатными группами B_3O_8 из двух

Рисунок 2. Рентгенограммы, полученные в ходе твердофазного синтеза $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$.

тетраэдров и одного треугольника, а внутренний слой образован ориентационно-разупорядоченными триборатными группами B_3O_6 из трех треугольников BO_3 .

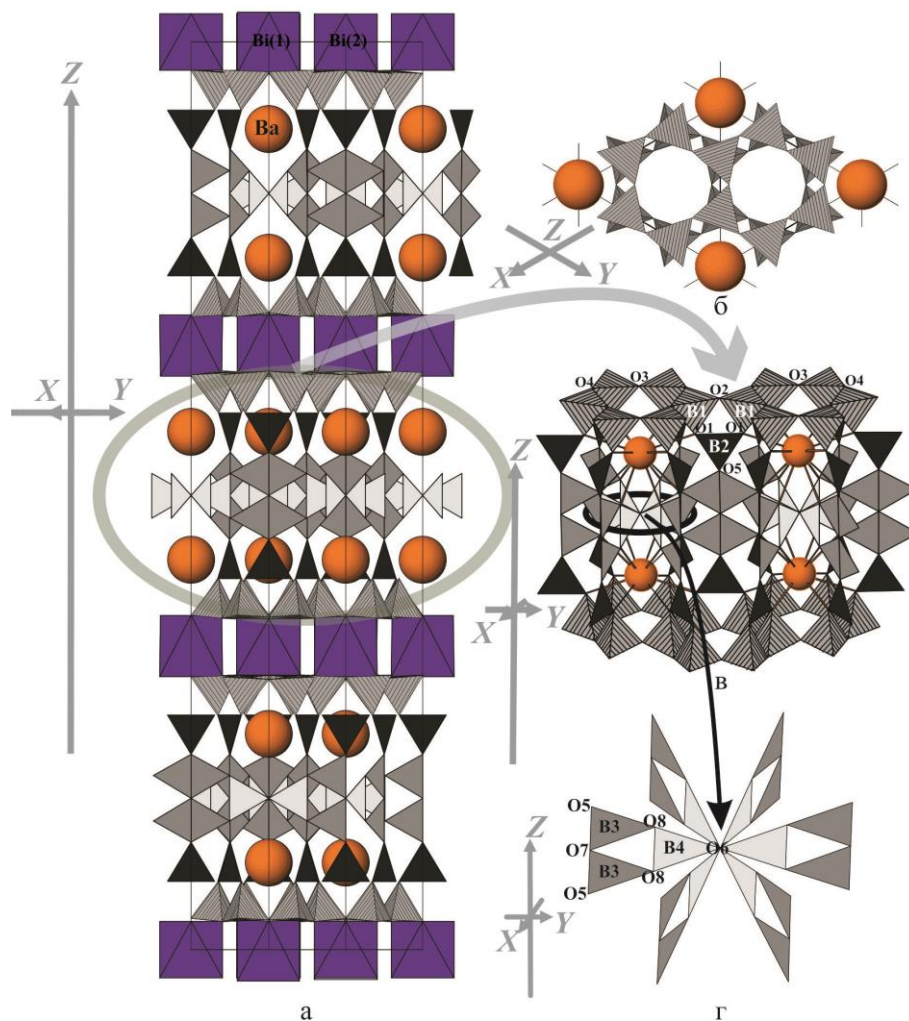


Рисунок 3. Проекция структуры $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ на плоскости ac (а) и ab (б). Боркислородные слоевые пакеты имеют сложное строение (в), их центральная часть подвергнута ориентационному беспорядку (г).

IV. Термическое поведение бората $BaBiVO_4$. Это был первый борат бария и висмута, проявляющий нелинейно-оптические свойства [6]. Поликристаллическая проба $BaBiVO_4$ синтезирована нами методом твердофазных реакций, монокристаллы предоставлены А.В. Егоршевой.

По данным терморентгенографии поликристаллов, характер расширения в плоскости ab меняется выше $430\text{ }^\circ\text{C}$, оно становится интенсивнее вдоль a и менее интенсивным вдоль b вплоть до отрицательного термического расширения выше $550\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 4а). Это сопровождается аномалией на температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ в окрестности $450\text{ }^\circ\text{C}$

(рисунок 4б), а также незначительным уменьшением теплоемкости образца при 510–560 °С (рисунок 4в).

Кристаллическая структура образована борокислородными треугольниками, также в ней присутствует дополнительный, не связанный с атомом бора, атом кислорода. Для анализа жесткости связей мы выполнили монокристалльное рентгендифракционное изучение этого бората (таблица 1), в том числе при отрицательных температурах (100–300 К, шаг 50 К). Соединение центросимметрично (пр. гр. $Pnam$), что подтверждено отрицательным тестом на вторую оптическую гармонику.

Тест Хиршвельда (Jana2006) показал, что жесткими в этой структуре, помимо треугольников VO_3 , являются зонтичные группы BiO_3 . В структуре выделены цепочки из жестких реберносвязанных групп VO_3 и BiO_3 (рисунок 5). Возможно, изменения термического расширения вызваны сдвиговыми деформациями этих цепочек друг относительно друга, что приводит к

термическому сжатию вдоль одного из направлений и оказывает влияние на фононную подсистему, результатом чего являются аномалии диэлектрической восприимчивости и теплоемкости образца.

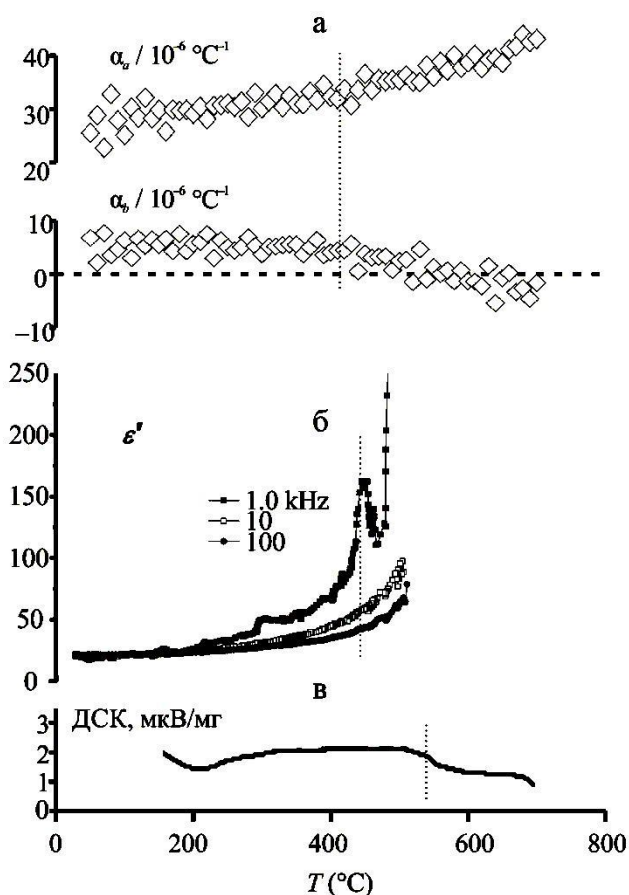


Рисунок 4. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения (а), действительной части диэлектрической проницаемости (б), а также кривая дифференциальной сканирующей калориметрии $BaBiVO_4$. Вертикальными линиями показаны существенные изменения на температурных кривых (см. текст).

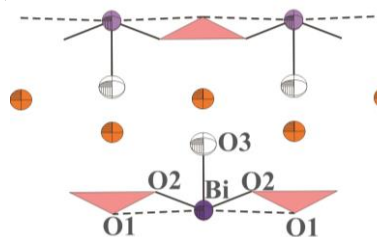


Рисунок 5. Структура $BaBiVO_4$, представленная треугольниками VO_3 , а также Bi -центрированными полиэдрами.

V. Термическое расширение и полиморфное превращение типа «порядок–беспорядок» в семействе боратов $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$. Термическое поведение этих боратов изучено методами порошковой терморентгенографии, ДСК и ТГ, а также методом отжига и закалки. Показано, что при 775 ± 20 °C (Sc) и 375 ± 30 °C (Y) наблюдается полиморфный переход типа «порядок-беспорядок», в результате которого двукратная сверхструктура исчезает (параметр элементарной ячейки c сокращается в 2 раза), о чем свидетельствует исчезновение рефлексов hkl с нечетным l (рисунок 6). Полиморфное превращение сопровождается изменением теплового расширения (рисунок 7) и тепловыми эффектами на кривой ДСК.

Кристаллическая структура изоструктурных боратов $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$ [7] образована слоями из октаэдров REO_6 , которые связаны по вершинам с треугольниками BO_3 (рисунок 8а). Между слоями в девятерной и шестерной координации соответственно расположены катионы Ba^{2+} и Na^+ , результатом упорядочения которых является двукратная сверхструктура. Расширяя координационную сферу Na, обнаруживаем в координации три дополнительных кислорода, подобный «расширенный» полиэдр Na весьма похож на

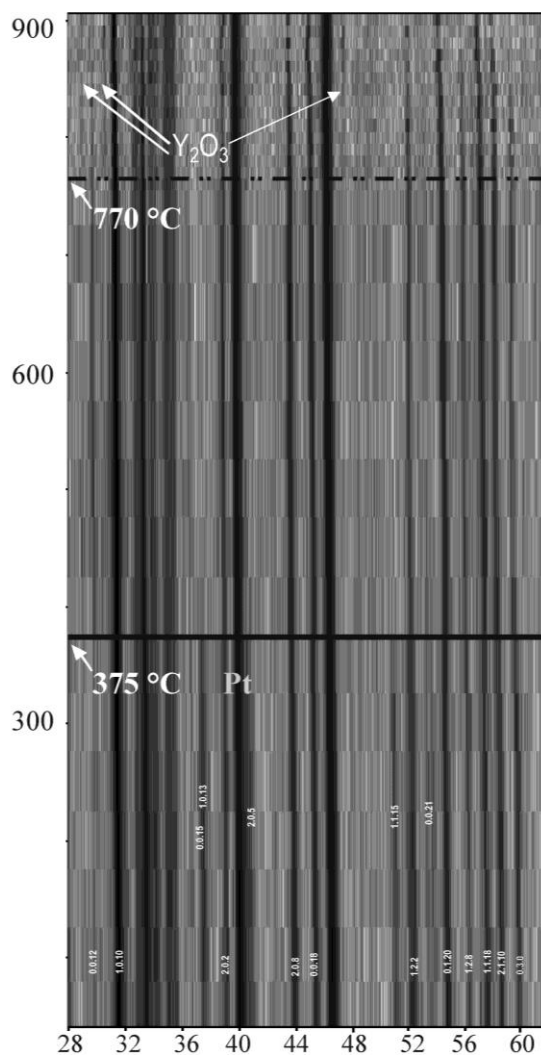


Рисунок 6. 2D-изображение дифракционной картины $BaNaY(BO_3)_2$, зафиксированной при разных температурах (STOE, «TOP VIEW», $CuK\alpha$).

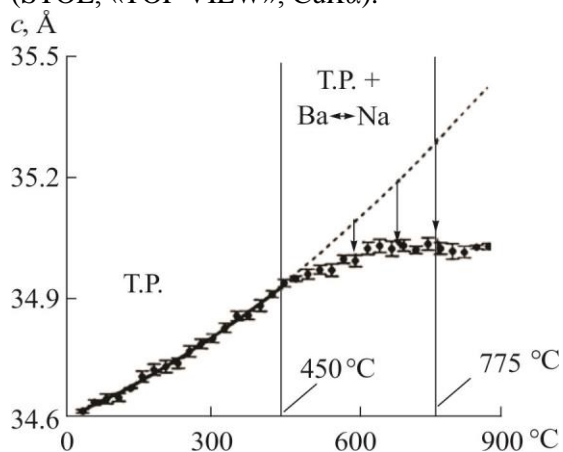


Рисунок 7. Температурная зависимость параметра c ячейки бората $BaNaSc(BO_3)_2$. Величина стрелок демонстрирует вклад разупорядочения $Ba \leftrightarrow Na$ в термическое поведение соединения.

полиэдр Ва (рисунок 8б). Эти полиэдры граничат по общим граням-окнам размером $3.4 \times 3.4 \text{ \AA}^2$. С повышением температуры, колебания атомов возрастают вплоть до начала их взаимных перескоков. Хотя катионы Ba^{2+} и Na^+ сильно различаются по своим свойствам, при высоких температурах они способны занимать одну систему позиций – здесь происходит изоморфное замещение без изменения химического состава.

Полиморфный переход сопровождается тепловыми эффектами (по данным ДСК), при формировании общей системы позиций Ва/Na длины связей Ва–О и Na–О сближаются между собой, результатом чего являются аномалии теплового расширения. Высокотемпературная модификация

оказывается твердым раствором $(\text{Ba,Na})_2\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$, начало формирования которого установлено по уменьшению интенсивности сверхструктурных рефлексов.

Можно заключить, что термическое преобразование $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ представляет собой сумму теплового расширения и процесса «порядок-беспорядок» в позициях Ва и Na (рисунок 7). Экстраполируя температурную зависимость параметра c $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ при 25–450 °С в высокотемпературную область, выше 450 °С можно видеть значительное отклонение экспериментальных точек от этой кривой. Эта кривая демонстрирует тепловое расширение структуры, в отсутствие дополнительных процессов. При нагревании на тепловое расширение накладывается разупорядочение атомов Ва и Na, приводя к сжатию структуры, вклад этого процесса показан стрелками на рисунке 7.

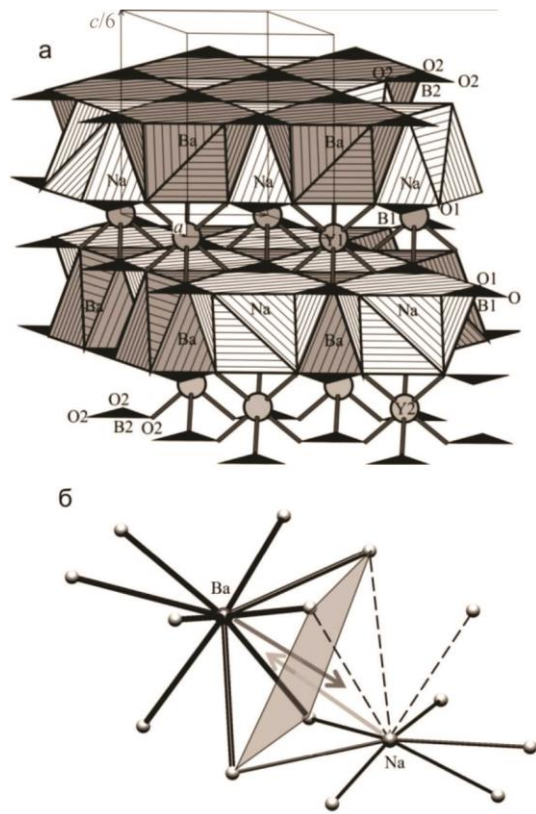


Рисунок 8. Сочленение полиэдров BaO_9 и NaO_9 по общей грани в структурах $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$: а – слой полиэдров; б – два полиэдра (показаны связи Ва–О и Na–О)

Данные метода отжига и закалки указывают на начало твердофазного разложения при 819–841 °С (Sc) и 775–807 °С (Y) с выделением кристаллического оксида Sc_2O_3 или Y_2O_3 и газовой фазы, предположительно в форме NaBO_2 , что согласуется с результатами термогравиметрии.

VI Несоразмерно-модулированная структура и термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. Структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ в политермическом разрезе $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ – $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ определена по монокристалльным данным (таблица 1) (STOE IPDS II, Bruker Карра Apex Duo, часть эксперимента выполнена к.г.-м.н. Кржижановской М.Г.). Структура подобна крайнему члену ряда $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [8], ромбическая, образована боросиликатными псевдоцепочками, в которых группы BO_3 и SiO_4 разупорядочены.

Анализ реконструированного обратного пространства (рисунок 9) показал присутствие между главными рефлексами дополнительных рефлексов – сателлитов,

свидетельствующих о том, что кристаллическая структура несоразмерно-модулированная. Для описания дополнительных рефлексов могла бы подойти сверхструктурная ячейка размером $a \times 25b \times 8c$ (рисунок 10), однако в таком случае, из-

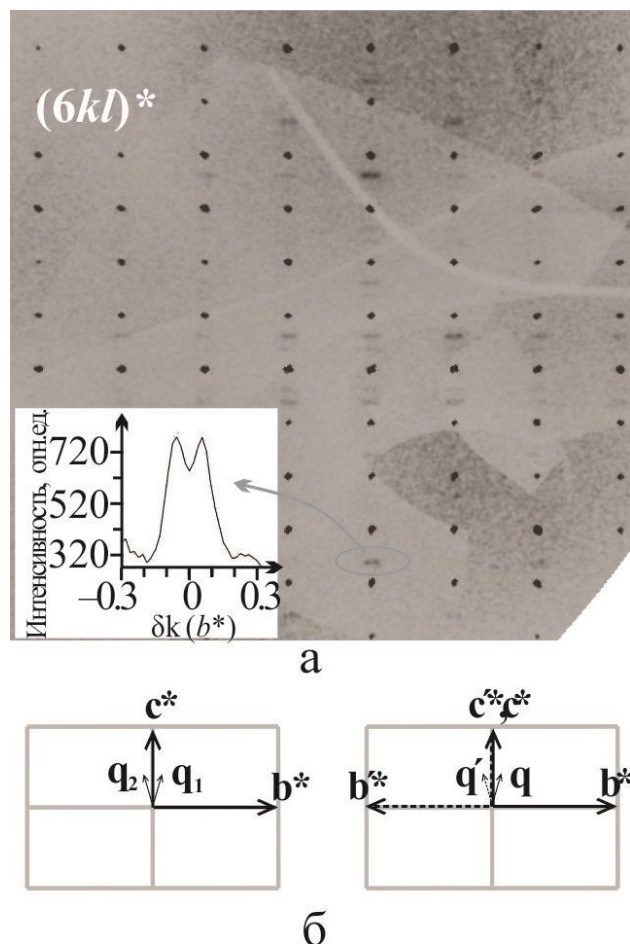


Рисунок 9. Реконструированное по монокристалльным рентгendifракционным данным сечение обратного пространства, содержащее рефлексы $6kl$ (a). В левом нижнем углу показаны частично наложенные профили сателлитов 60–410 и 60–401. Модулированный кристалл может быть описан либо как ромбический в (3+2)-мерном пространстве (\bar{b} , слева), либо как (3+1)-мерный модулированный моноклинный двойник (\bar{b} , справа), в котором домены повернуты друг относительно друга на 180° около оси c .

за большого числа уточняемых параметров, уточнение структуры было бы осложнено.

Как можно видеть из рисунка 9 (левый нижний угол), сателлиты частично перекрываются. Трудности в ходе измерения интенсивностей перекрывающихся сателлитов были преодолены путем варьирования параметров маски интеграции. Сателлиты могут быть проиндексированы как с использованием двух векторов $\mathbf{q}_1(0\beta\gamma)$ и $\mathbf{q}_2(0-\beta\gamma)$, где $\beta = 0.041(3)$, $\gamma = 0.378(4)$ для твердого раствора $x = 0.78$ в (3+2)-мерном пространстве, так с помощью 1 вектора $\mathbf{q}(0\beta\gamma)$, при условии, что кристалл является моноклинным двойником, описание структуры которого возможно в (3+1)-мерном пространстве (рисунок 9б). Доказательством того, что структура действительно (3+2)-мерная модулированная, могло бы быть присутствие смешанных сателлитов $hkl \pm 1 \pm 1$, наблюдать которые нам не удалось из-за их малой интенсивности (оценка интенсивностей сделана на основании рассчитанной модели модулированной структуры).

Чтобы корректно выбрать модель описания, мы выполнили тщательное сравнение обеих моделей. Анализ запрещенных рефлексов, факторов расходимости, числа уточняемых параметров, корректности структурной модели (длин связи) и данных, полученных порошковой рентгеновской дифракцией, показал, что структура ромбическая и требует описания в (3+2)-мерном пространстве. Это согласуется с

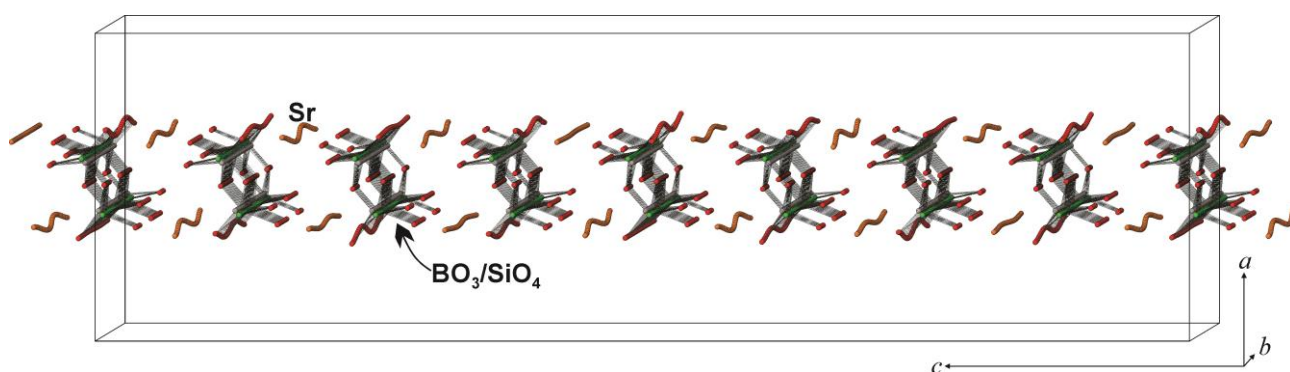


Рисунок 10. Соразмерный аппроксимант структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$. Ячейка имеет размер $a \times 25b \times 8c$. Позиции Sr и O3 подвергнуты модуляции смещения, позиции O1, O2 и O4 — модуляции заселенности.

областью стабильности ромбических твердых растворов в интервале $x = 0-0.80$ в политермическом разрезе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ в системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

В вершинах борокислородных групп атомы кислорода O3 описываются модуляцией смещения, а заселенности в позициях O1/O4 модулируют комплементарно (сохраняя сумму заселенностей, равную единице, неизменной).

Мостиковая позиция O2 также описывается модуляцией заселенности. Корреляции параметров модуляции атомов ясно указывают на модуляцию ориентировки борокислородных треугольников и кремнекислородных тетраэдров с амплитудой $\sim 30-40^\circ$ (рисунок 11а). Беспорядок связанных по вершинам тетраэдров SiO_4 и треугольников BO_3 не позволил однозначно определить тип групп, которые они формируют.

Основываясь на данных о структурах крайних членов политермического разреза $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, мы сделали предположение, что группы B_2O_5 (из двух связанных

через вершину треугольников BO_3) и группы B_2SiO_8 (из двух треугольников BO_3 и тетраэдра SiO_4) могут быть рассмотрены в качестве групп минимального размера

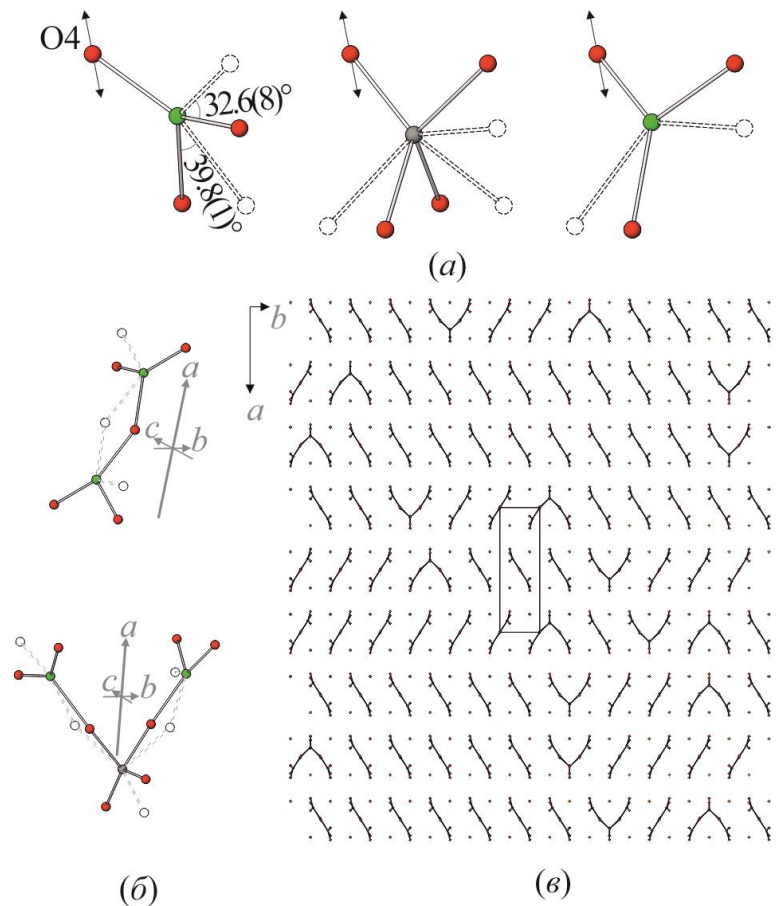


Рисунок 11. Модуляция в структуре $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.78$. Ориентировка полиэдров BO_3 и SiO_4 модулирует с амплитудой $\sim 30-40^\circ$ (а), что связано деформацией боросиликатных групп в структуре (б). Вероятность деформации группы тем или иным способом меняется в структуре периодически, с периодом, несоразмерным периоду элементарной ячейки. Произвольным образом размещая группы B_2O_5 и B_2SiO_8 в структуре, можно получить ее модель (в).

(рисунок 11б). Можно построить модель структуры твердого раствора (например $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$), образованную преимущественно этими группами (рисунок 11в).

VII. Термическое расширение и процессы порядок-беспорядок. Ориентировка главных осей тензора теплового расширения изученных фаз (таблица 2) сопоставлена с кристаллической структурой. Доминирующим фактором, определяющим анизотропию теплового расширения, является ориентировка жестких борокислородных групп.

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения изученных фаз при 25 °С.

| | $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ | BaBiBO_4 | $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ | $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ | $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ | $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ $x=0.28; 0.52; 0.78$ |
|---------------------------------|---|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|--|
| $\alpha_a, ^\circ\text{C}^{-1}$ | 16 (~ \perp)* | 28 (~ \perp) | 8 () | 5 () | 12 (\perp) | -4; -6; -8 |
| $\alpha_b, ^\circ\text{C}^{-1}$ | 11 (~)* | 6 (~) | 8 () | 5 () | 12 (\perp) | 19; 20; 21 |
| $\alpha_c, ^\circ\text{C}^{-1}$ | 11 (~) | 10 (~) | 21 (\perp) | 27 (\perp) | 6 () | 10; 8; 8 |
| $\alpha_V, ^\circ\text{C}^{-1}$ | 28 | 44 | 37 | 37 | 30 | 25; 22; 21 |

* Ориентировка плоскости борокислородных треугольников (триборатных групп в $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$) относительно оси тензора: \perp - перпендикулярно оси тензора, || - параллельно оси тензора.

Структуры $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (рисунок 12а), BaBiBO_4 (рисунок 12б) и $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$ образованы изолированными борокислородными треугольниками, в плоскости которых (bc и ab соответственно) расширение минимально, а по нормали (оси a и c соответственно) максимально. Это согласуется с положением высокотемпературной кристаллохимии боратов [1, 9] о том, что анизотропия теплового расширения боратов определяется ориентировкой жестких борокислородных групп, в плоскости которых оно минимально.

Тепловое расширение $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$ имеет довольно сложный характер, что вызвано процессами «порядок-беспорядок» в расположении атомов Ba и Na. Кривые температурных зависимостей параметров ячейки $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ также характеризуются «особой точкой», в которой зависимость меняется. Сложное тепловое поведение этих фаз связано с их структурным беспорядком и высокотемпературным генезисом.

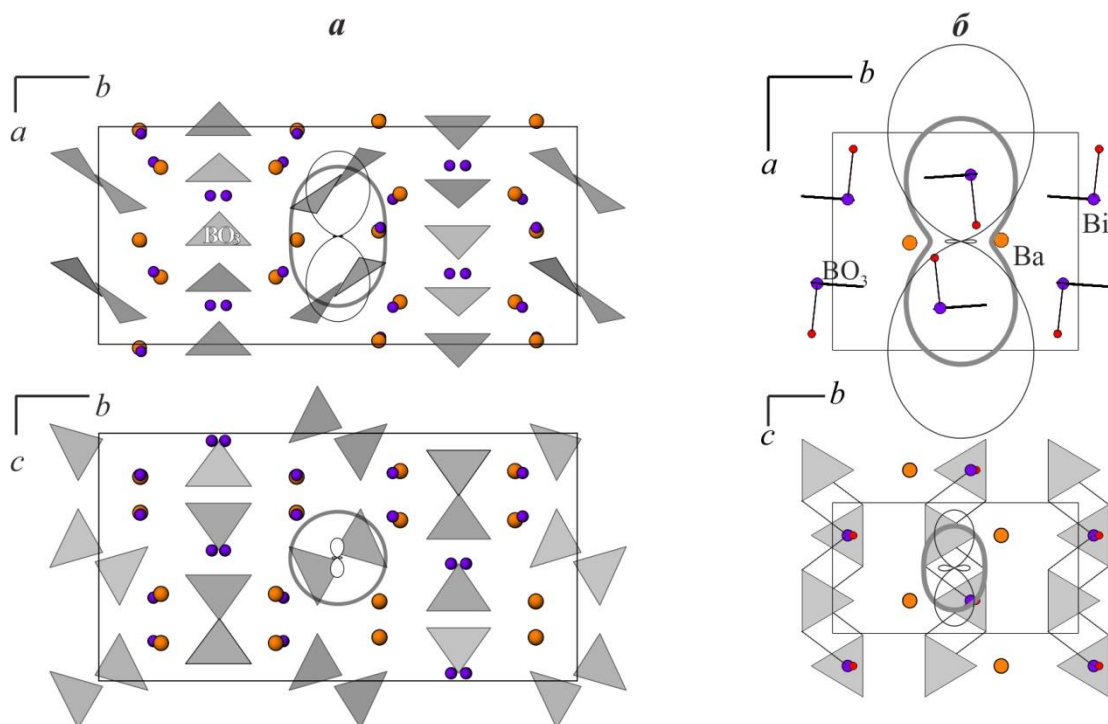


Рисунок 12. Проекция кристаллических структур $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ (а) и BaBiVO_4 (б) на плоскости ab (сверху) и bc (снизу) в сопоставлении с фигурой тензора термического расширения. Фигуры тензора приведены для комнатной температуры (а) и $-120\text{ }^\circ\text{C}$ (б) (жирная линия) и $700\text{ }^\circ\text{C}$ (тонкая линия).

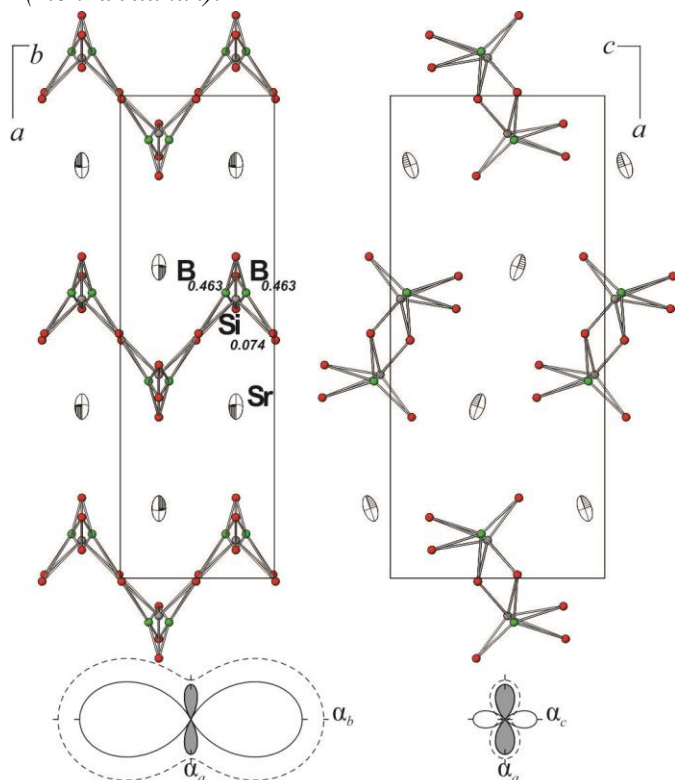


Рисунок 13. Проекция усреднённой структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2.78}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{7.61}$ на плоскости ab (а) и ac (б) в сравнении с соответствующими сечениями фигуры тензора термического расширения. Фигуры тензора приведены для $100\text{ }^\circ\text{C}$ (сплошная линия) и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (штриховая линия).

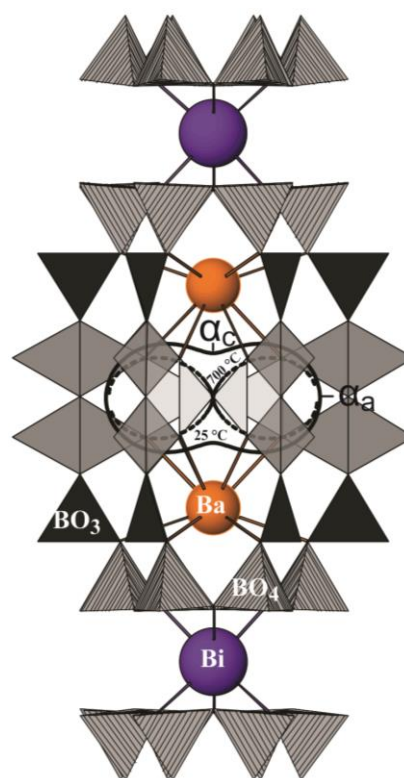


Рисунок 14. Термическое расширение $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{V}_{25}\text{O}_{44}$. Корреляция между фигурой тензора и проекцией кристаллической структуры на плоскость ac . Фигуры тензора приведены для комнатной температуры (сплошная линия) и $700\text{ }^\circ\text{C}$ (штриховая линия).

Эти бораты получены при высоких температурах, вследствие чего пределы изоморфных замещений катионов расширяются, при этом значительно различающиеся катионы (Ba и Na в случае $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ и Ba и Bi – в случае $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$) способны занимать общую систему позиций. При охлаждении различия катионов усиливаются, что приводит к их упорядочению в структуре $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ и расщеплению на подпозиции в $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. При повторном нагревании мы видим «особые точки», связанные с началом разупорядочения $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Na}$ и, возможно, объединением подпозиций Ba и Bi вновь в общую систему позиций соответственно.

Структура BaBiVO_4 также образована изолированными борокислородными треугольниками (рисунок 12б), при этом в структуре присутствует дополнительный атом кислорода, связанный не с бором, а с висмутом. В структуре формируются параллельные [001] цепочки из связанных по вершинам жестких групп BO_3 и BiO_3 . Анизотропия теплового расширения, как и в предыдущих примерах, определяется ориентировкой борокислородных треугольников, в плоскости bc которых оно минимально, а по нормали (вдоль оси a) – максимально.

Тепловое расширение боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.52, 0.78$ также резко анизотропно (рисунок 13), вдоль оси a при комнатной температуре оно отрицательно. Основой структуры являются треугольники BO_3 и тетраэдры SiO_4 , которые между собой разупорядочены. Сопоставляя ориентировку борокислородных треугольников с фигурой коэффициентов теплового расширения, можно заметить, что в их плоскости расширение практически нулевое. Это наблюдение полностью согласуется с положением высокотемпературной кристаллохимии боратов о минимальном тепловом расширении в плоскости жестких борокислородных групп.

В структуре слоистого $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{V}_{25}\text{O}_{44}$ (рисунок 14) борокислородные группы формируют В–О слоевые полианионы, образованные триборатными группами, которые ориентированы своими плоскостями параллельно оси c . Как и следует ожидать, в этом направлении структура расширяется слабо, а в плоскости ab – максимально. Таким образом, характер термического расширения этого бората, не

характерный для слоистых структур, обусловлен ориентировкой жестких триборатных групп.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании синтеза (всего около 60 образцов) и их исследований методами рентгеноструктурного анализа, порошковой рентгеновской дифракции в широком интервале температур, термического анализа (ДСК и ТГ) в сопоставлении с данными отжига и закалки, получены новые сведения о термических структурных преобразованиях и кристаллических структурах боратов бария и боросиликатов стронция.

1. Обнаружен новый метастабильный борат $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{BO}_3)_4$, структура которого определена по монокристалльным рентгендифракционным данным: соединение относится к структурному семейству боратов $A_3RE_2(\text{BO}_3)_4$ $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; основу структуры составляют изолированные борокислородные треугольники, катионные позиции Ba и Vi расщеплены.

2. Обнаружен новый борат $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, структура определена по монокристалльным рентгендифракционным данным. Он относится к новому структурному типу, содержит новый слоистый борокислородный полианион (слоевые пакеты сложного строения).

3. Тепловое расширение BaViBO_4 анизотропно, выше 550°C оно отрицательно вдоль оси b . В диапазоне $430\text{--}530^\circ\text{C}$ наблюдается аномалия диэлектрических свойств, сопровождающаяся изломом температурной зависимости коэффициентов теплового расширения и теплоемкости.

4. Бораты $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$ подвергаются обратимому полиморфному переходу типа «порядок-беспорядок» при 775 (Sc) и 375 (Y) $^\circ\text{C}$, в ходе которого при нагревании исчезает двукратная сверхструктура. При дальнейшем росте температуры происходит разложение в твердой фазе с образованием $RE_2\text{O}_3$, $RE = \text{Sc}, \text{Y}$.

5. Выполнено первое уточнение несоразмерно-модулированных структур в классе боросиликатов. Структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x=0.28, 0.53$ и 0.78

описана в 5D-пространстве: модуляция связана с деформацией боросиликатных групп.

6. Измерено термическое расширение пяти боратов и трех боросиликатов (твердых растворов): $\alpha_V = 38$ ($\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{BO}_3)_4$), 27 ($\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$), 35 (BaViBO_4), 37 и 43 ($\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $RE = \text{Sc}$ и Y соответственно); $25, 22$ и $21 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x=0.28, 0.53$ и 0.78 соответственно). Резкая анизотропия теплового расширения этих фаз обусловлена кооперативным тепловым движением атомов В и О в группах BO_3 – максимальным перпендикулярно связям В–О, и слабым вдоль этих связей, что соответствует положению высокотемпературной кристаллохимии боратов и боросиликатов.

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

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах из списка ВАК

1. **Волков, С.Н.** Термическое расширение и полиморфные превращение «порядок–беспорядок» в семействе боратов $BaNaMe(BO_3)_2$, $Me = Sc, Y$ / Филатов С.К., Бубнова Р.С., Уголков В.Л., Светлякова Т. Н., Кох А. Е. // Физика и химия стекла.–2012.–Т. 38.–С. 164–174.
2. Krivovichev, S.V. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a novel layered borate, $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ / R.S. Bubnova, **S.N. Volkov**, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V. Egorysheva, S.K. Filatov // J Solid State Chem.–2012.–V. 196.–P. 11–16.
3. Шаблинский, А.П. Получение и исследование стеклокерамики в $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ / И.А. Дроздова, **С.Н. Волков**, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла.–2012.–Т. 38.–№. 6.–С. 886–889.
4. **Volkov, S.N.** Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ / R.S. Bubnova, S.K. Filatov, S.V. Krivovichev // Z. Kristallogr.–2013.–№. 228.–P. 436–443.
5. **Volkov, S.** Incommensurate modulation and thermal expansion of $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ solid solutions / R. Bubnova, N. Bolotina, M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova, S. Filatov // Acta Crystallogr.–2015.–B71.–P. 489–497.
6. **Волков, С.Н.**, Термическое поведение бората $BaBiBO_4$ / Р.С. Бубнова, В.В. Залесский, А.В. Егорышева, В.Д. Володин, С.К. Филатов // Физика и Химия Стекла.–2015.–Т. 41.–№. 6.–С. 844–852.

Свидетельства на программу для электронных вычислительных машин

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

Тезисы докладов

8. Filatov, S. Crystal structure and thermal expansion of a new layered borate $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ / S. Krivovichev, R. Bubnova, M. Krzhizhanovskaya, A. Egorysheva, **S. Volkov** // Acta Crystallogr.–2010.–A66.–P. 48.
9. Filatov, S. Some new examples of high-temperature phases quenched at ambient conditions / **Volkov S.**, R. Bubnova., A.P. Shablinskii // Acta Crystallogr.–2013– A69.–P. 608–443.
10. **Волков, С.Н.** Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового слоистого бората $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ / С.В. Кривовичев, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, А.В. Егорышева, С.К. Филатов // Тез. докл. XIII Всероссийской молодежной научной конференции ИХС РАН. С.Петербург, 9–10 июля 2012. С. 31–32.
11. **Волков, С.Н.** Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового слоистого бората $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$ / С.В. Кривовичев, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, А.В. Егорышева, С.К. Филатов // Тез. докл. IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 15–18 октября 2012. С. 105–106.
12. **Волков, С.Н.** Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового бората $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$. Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, С.В. Кривовичев // Сб. тез. VII национальной кристаллохимической конференции, г. Суздаль, 17–21 июня 2013 г.
13. **Волков, С.Н.** Синтез, структура и термическое поведение новых боратов $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ и $BaBiBO_4$ // XIV Молодежная научная конференция ИХС РАН – 2013., г. Санкт-Петербург, 4–6 декабря 2013 г.

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

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bubnova, R.S. High-temperature borate crystal chemistry / R.S. Bubnova, S.K. Filatov // *Z. Kristallogr.* – 2013. – Vol. 228. – P. 395.
2. Егорышева, А.В. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ / А.В. Егорышева [и др.] // *Журн. неорг. химии* – 2006. – Т. 51. – С. 2078.
3. Baylor, R. Subsolvus phase equilibria in the system $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / R. Baylor, J.J. Brown // *J. Amer. Soc.* – 1976. – Vol. 59. – P. 21.
4. Бубнова, Р.С. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta to Tensor TTT) / Р.С. Бубнова, В.А. Фирсова, С.К. Филатов // *Физика и химия стекла.* – 2013. – Т. 39. – С. 505.
5. Chaoyang, T. The recent Development of Rare Earth-Doped Borate Laser Crystals / Chaoyang, T., Wang, Y. // In: *Solid State Laser* (Eds. Amin H. Al-Khursan). – 2012. – P. 63.
6. Barbier, J. BaBiBO_4 , a novel non-centrosymmetric borate oxide / J. Barbier [et al.] // *Solid State Sci.* – 2005. – Vol. 7. – P. 1055.
7. Seryotkin, Y. Synthesis and crystal structure of new layered $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ orthoborates / Y. Seryotkin [et al.] // *J. Solid St. Chem.* – 2010. – Vol. 183. – P. 1200.
8. Krzhizhanovskaya, M. G. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ borosilicate / M. G. Krzhizhanovskaya [et al.] // *J. Solid St. Chem.* – 2010. – Vol. 183. – P. 2352.
9. Бубнова, Р.С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. / Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. – СПб.: Наука, 2008.–758 с.