

*На правах рукописи*



**Бирюков Ярослав Павлович**

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург  
2020

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

**Научный руководитель:** **Бубнова Римма Сергеевна,**  
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

**Официальные оппоненты:** **Титова Светлана Геннадьевна,**  
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН)

**Тойка Александр Матвеевич,**  
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

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

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

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

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

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

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.107.01,  
кандидат химических наук



Т.П. Масленникова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования и степень её разработанности.** Интерес к Fe-содержащим боратам (например,  $\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}_3\text{BO}_6$ , минералам вонсениту и халситу с идеализированной формулой  $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2$ , варвикиту  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ , полиморфам  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Fe}^{2+}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}^{2+}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ) связан с проявлением в них магнитных, магнитоакустических, магнитооптических, электрических, электрохимических и резонансных свойств. Эти соединения являются, преимущественно, антиферромагнетиками, которые в настоящее время активно изучаются в связи с их применением в качестве элементов памяти в ячейках магниторезистивной памяти с произвольным доступом (MRAM), в областях приборостроения, спинтроники, интегральных схем сверхнизкой мощности и акустоэлектронике. Вонсенит и халсит принадлежат к семейству соединений с 3 Å структурами «обойного» типа, обладают удивительной анизотропией магнитных свойств. Людвигитоподобные бораты, в частности, вонсенит – геометрически-фрустрированные антиферромагнетики, феномен которых является одним из наиболее интенсивно исследуемых в области физики твердого тела в настоящее время (Knyazev et al., 2019). В то же время, за исключением  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$  (Shimomura, Nakamura et al., 2007), термокристаллохимия Fe-боратов до сих пор оставалась не изученной. Таким образом, настоящая работа направлена на решение фундаментальной научной задачи – исследование взаимосвязи кристаллического строения и термических свойств, степени окисления железа, магнитных фазовых переходов и магнитной микроструктуры Fe-боратов.

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

В настоящей работе в качестве **объектов исследования** выбраны Fe-содержащие бораты  $\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}_3\text{BO}_6$ , а также минералы вонсенит и халсит (оба – с идеализированной формулой  $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2$ ), на примере которых исследовалось влияние протекающих с ростом температуры магнитных фазовых переходов, окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  на термическое поведение данных соединений. В системе  $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  для исследований были выбраны новые моноклинный (новый структурный тип)  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$  и изоструктурный  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$  кубический  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$  бораты, а также серия допированных  $\text{Eu}^{3+}$  твердых растворов

$(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$ ), борат  $\text{LuVa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ , содержащий в своей структуре триборатные кольца  $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$  аналогично нелинейно-оптическому  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , и все три известные полиморфные модификации  $\text{LuVO}_3$ .

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

**Научная новизна.** **1.** Впервые для Fe-боратов ( $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ , минералы вонсенит  $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{VO}_3)_2$  и халсит  $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{VO}_3)_2$ ) комплексом *in situ* методов терморентгенографии, термического анализа, низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии исследовано в широком интервале температур распределение катионов переходных металлов по позициям, их степень окисления, координационное окружение, магнитные микроструктура и свойства, а также термическое расширение и термическое поведение; для вонсенита и халсита уточнены кристаллические структуры с привлечением данных мёссбауэровской спектроскопии, а также метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) для расчета химического состава минералов. **2.** В системе  $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$  обнаружены и синтезированы два новых бората (моноклинный, новый структурный тип  $\text{Lu}_5\text{Va}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$  и кубический  $\text{Lu}_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ), расшифрована и уточнена их кристаллическая структура, исследованы термические свойства, а также люминесцентные серии твердых растворов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  ( $x = 0.01-0.375$ ). **3.** Впервые уточнена структура высокотемпературного полиморфа  $\text{VT-LuVO}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$ , исследовано термическое расширение всех трёх полиморфов

LuVO<sub>3</sub>. 4. Определены главные значения тензора термического расширения 10 боратов, в том числе главные значения тензора, выявлена структурная обусловленность расширения каждого из боратов.

**Практическая значимость работы.** Исследуемые в рамках настоящего проекта известные и новые бораты как уже применяются, так и являются перспективными материалами для различных приложений (элементы мёсбауэровских источников синхротронного излучения, электродные материалы в газовых сенсорах, литий-ионных аккумуляторах, люминофорах и др.), которые также могут находить своё применение и в условиях переменных температур, вследствие чего знание свойств таких материалов в широком диапазоне температур является необходимым, в том числе с целью выявления фундаментальных зависимостей «состав–структура–свойства».

(1) Хорошие результаты продемонстрировал реализуемый и развиваемый в рамках выполнения настоящей работы подход, заключающийся в привлечении нескольких *in situ* методов для исследования влияния температуры на процессы магнитных фазовых переходов и окисления  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  с повышением температуры на термическое поведение Fe-боратов. (2) Для оксобората халсита впервые установлена критическая температура  $T_c \approx 110$  °С, до которой соединение частично магнитоупорядочено, что позволяет предположить о перспективности халситоподобных соединений как магнитных материалов. (3) В ходе выполнения настоящей работы были получены два новых бората в системе ВаО–Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, один из которых – нового структурного типа. Получена серия твердых растворов (Lu<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Va<sub>3</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub> ( $x = 0.01–0.375$ ), при накачке 312 нм с увеличением концентрации ионов европия координата цветности CIE смещается из синей области в сторону красной, лучший квантовый выход 17% демонстрирует образец с  $x = 0.18$ . Можно предположить, что бораты обоих семейств, REE<sub>3</sub>Va<sub>6</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub> и REE<sub>2</sub>Va<sub>3</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, за счет возможности широкого изоморфного замещения (путем замещения как РЗЭ в самой матрице, так и иона-допанта) могут являться перспективными матрицами для новых люминофоров. (4) Данные о кристаллических структурах Lu<sub>5</sub>Va<sub>6</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub> и вонсенита (при 25 и 125 °С) депонированы в базу CCDC: №№ 1917796, 2004063 и 2009803. (5) Рассчитанные главные значения тензора термического расширения, включая главные значения тензора, включены в базу данных TENSORBASE.

**Методы синтеза и исследований.** 1. Синтез образцов проводился методами твердофазного синтеза и кристаллизацией из охлажденного расплава в ИХС РАН. 2. Фазовый состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа (дифрактометры Rigaku MiniFlex II Cu K $\alpha$  и Co K $\alpha$ , РЦ СПбГУ «РДМИ»). 3. Расшифровка и уточнение кристаллической структуры вонсенита и Lu<sub>5</sub>Va<sub>6</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub> осуществлена по монокристалльным

данным (дифрактометр Bruker SMART APEX II, Mo  $K\alpha$ , ИХС РАН). Уточнение структур по порошкам проводилось методом Ритвельда, в т. ч. в широком интервале температур; терморентгенографические эксперименты (Rigaku Ultima IV с термоприставкой, РЦ СПБГУ «РДМИ»). 4. Магнитные микроструктура и свойства, распределение катионов Fe и Sn по позициям, определение их степени окисления определялись методом мёссбауэровской спектроскопии в Институте физики К(П)ФУ. 5. Термическое поведение исследовалось методами термического анализа (ДСК + ТГ) на приборе STA 429 CD NETZSCH (ИХС РАН). 6. Химический состав вонсенита и халсита определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в РЦ СПБГУ «Геомодель». 7. Оптические свойства (рамановская спектроскопия, люминесценция) измерялись в РЦ СПБГУ «ОЛМИВ».

Работа выполнена в Лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН (ИХС РАН) в соответствии с основными направлениями фундаментальных научных исследований Российской академии наук в рамках планов научных исследований ИХС РАН 2016–2018 г. (№ АААА-А16-116020210282-3) и 2019–н/в (№ АААА-А19-119022290089-5), а также поддержана проектами РФФИ (18-33-00644-мол\_а (рук.), 18-29-12106-мк, 18-03-00679-а, 15-03-05845-а).

#### **Защищаемые положения:**

1. Впервые выявлены корреляции между магнитным фазовым переходом типа «антиферромагнетик-парамагнетик» и температурной зависимостью параметров элементарной ячейки боратов  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ . Практически незаметные изменения температурной зависимости параметров этих боратов проявляются в скачкообразном изменении коэффициентов термического расширения, что характерно для фазовых переходов II рода.

2. В вонсените  $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{VO}_3)_2\text{O}_2$  и халсите  $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{VO}_3)_2\text{O}_2$  при нагревании на воздухе окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  происходит приблизительно при 230 и 330 °С соответственно, из-за меньшего размера иона  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к уменьшению объема ячейки и замедлению объемного термического расширения. Вследствие отсутствия компенсации избыточного положительного заряда ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) окисление завершается твердофазным разложением с образованием  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_3)\text{O}$ . В халсите впервые обнаружено частичное магнитное упорядочение с  $T_c \approx 110$  °С, приводящее к резкому изменению термического расширения.

3. Фазовый переход  $\pi$ - (с. т. псевдоволластонита)  $\leftrightarrow$  ВТ- $\text{LuVO}_3$  (незакаливаемый высокотемпературный полиморф) является обратимым и изосимметричным, а ВТ-фаза может рассматриваться как промежуточная в серии обратимых фазовых переходов I рода в  $\text{LuVO}_3$   $\pi \leftrightarrow$  ВТ  $\leftrightarrow$   $\beta$  (кальцитоподобная). Модель для уточнения моноклинной кристаллической структуры незакаливаемого ВТ-полиморфа  $\text{LuVO}_3$  методом Ритвельда при

1100 °С выбрана по данным высокотемпературной рамановской спектроскопии, согласно которым выявлена тетраэдрическая координация бора кислородом  $[\text{BO}_4]^{5-}$ .

4. В системе  $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  обнаружены два новых тройных соединения  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$  и  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  близкой стехиометрии. Расшифровка структур этих боратов показала, что они оба относятся к структурам с изолированными анионами: в  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ , новый структурный тип, встречаются изолированные атомы бора в тройной координации кислородом и один атом бора координирован шестью атомами кислорода с половинной заселенностью позиций, образуя полиэдр  $[\text{B}(\text{O}_{0.5})_6]^{3-} \equiv [\text{BO}_3]^{3-}$ ; в  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ , с. т.  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  – изолированные димеры из двух вершинносвязанных треугольников. Крупные полиэдры бария в обоих боратах образуют каркасы, расположение октаэдров  $[\text{LuO}_6]^{9-}$  в них различное: в  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$  полиэдры лютеция формируют зигзагообразные цепи вдоль оси *c*, в  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  – располагаются в каналах каркаса.

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

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

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

**Личный вклад автора** состоит в поиске и проведении синтеза моно- и поликристаллов всех исследуемых в рамках настоящей работы образцов боратов (за исключением серии твердых растворов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  ( $x = 0.01\text{--}0.375$ )), выполнении рентгенофазового анализа всех образцов с последующим определением фазового состава, параметров элементарной ячейки, обработке данных терморентгенографии в программных комплексах методом Ритвелда с последующим уточнением кристаллической структуры в широком интервале температур. Данные

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

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

**Благодарности.** Автор глубоко признателен своим научным руководителям и учителям, д.х.н. Римме Сергеевне Бубновой и д.г.-м.н., проф. Станиславу Константиновичу Филатову (ИНоЗ СПбГУ), за предложенную тему работы, руководство работой, всестороннюю помощь и консультирование по теме диссертации, а также за поддержку на всех этапах её выполнения. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН – к.г.-м.н., с.н.с. А.П. Шаблинскому за проведение монокристалльных экспериментов, обработку данных и обучение рентгеноструктурному анализу, н.с. В.А. Фирсовой за консультации по обработке экспериментальных данных в программе RietGoTensor, м.н.с. О.Ю. Шорец и инж.-иссл. Л.Г. Галафутник – за помощь в проведении синтеза. Автор благодарит к.г.-м.н., доц. М.Г. Кржижановскую (ИНоЗ СПбГУ) за консультации, обучение уточнению структур методом Ритвельда, а также проведение терморентгенографических экспериментов. За выполнение и обсуждение результатов термического анализа автор признателен к.т.н., с.н.с. В.Л. Уголкуву (ИХС РАН). За проведение мёссбауэровских экспериментов, а также плодотворную совместную работу в исследовании терموкристаллохимии железосодержащих боратов автор благодарен к.ф.-м.н., доц. Ф.Г. Вагизову и м.н.с. А.Л. Зиннатуллину (оба – Институт физики К(П)ФУ). За предоставление природных образцов вонсенита и халсита автор признателен чл.-корр. РАН, д.г.-м.н., проф. И. В. Пекову (МГУ). Спектрально-оптические свойства (рамановская спектроскопия, люминесценция) не могли бы быть измерены без участия д.ф.-м.н., доц. А.В. Поволоцкого (ИХ СПбГУ) и к.ф.-м.н. И.Е. Колесникова (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ»). Также автор глубоко признателен всем соавторам опубликованных совместных работ.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **Главе 2** описываются методы синтеза и исследования, привлеченные для выполнения поставленных в работе задач и цели. Среди методов синтеза применялся, преимущественно, твердофазный синтез поликристаллов, а также рост монокристаллов из охлажденного расплава (всего – свыше 200 образцов). Методами исследования являлись: рентгенофазовый анализ, уточнение структур по порошковым и монокристалльным данным методами Ритвельда и РСА (при различных температурах), термический анализ (ДСК, ТГ) и терморентгенография, низко- и высокотемпературная мёссбауэровская спектроскопия, рамановская спектроскопия (в т. ч. при высоких температурах), измерение люминесцентных свойств, а также определение и последующий расчет химического состава по данным метода ЭДС.

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

**Первое защищаемое положение.** По данным мёссбауэровской спектроскопии и терморентгенографии, в интервале отрицательных температур бораты  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  не претерпевают фазовых переходов.  $\text{FeVO}_3$  начинает разлагаться примерно с  $630^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствует появление пиков  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а с  $810^\circ\text{C}$  – пиков  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ . Рост пиков  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  происходит примерно с  $660^\circ\text{C}$ .

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

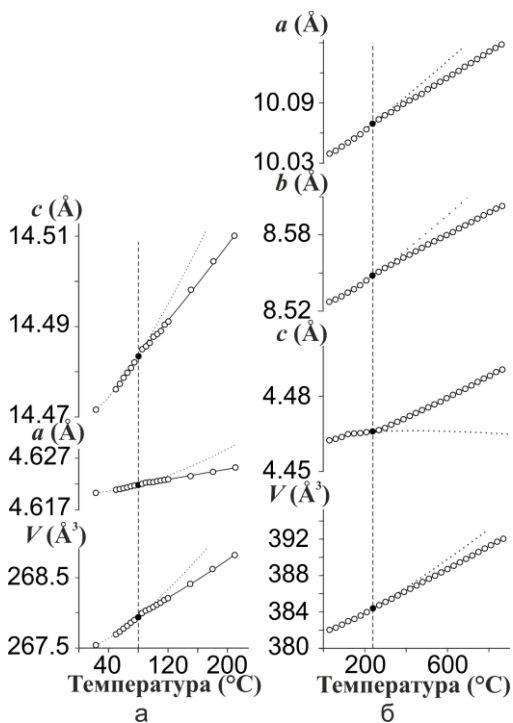


Рисунок 1 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки FeBO<sub>3</sub> (а) и Fe<sub>3</sub>VO<sub>6</sub> (б).

Вблизи магнитного фазового перехода коэффициенты термического расширения (далее – КТР) FeBO<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>VO<sub>6</sub> изменяются резко (Рисунок 2), что согласуется со скачкообразным изменением производных второго порядка в случае подобных фазовых переходов «антиферромагнетик-парамагнетик».

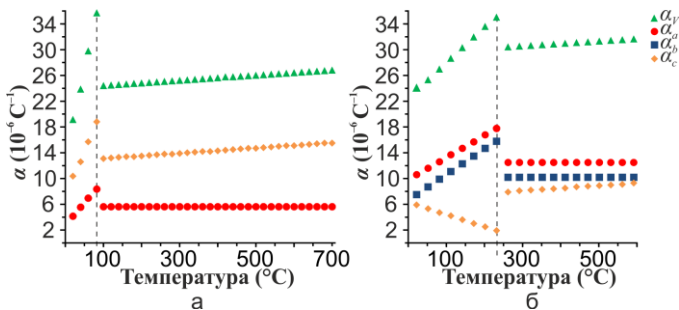


Рисунок 2 – Температурные зависимости КТР FeBO<sub>3</sub> (а) и Fe<sub>3</sub>VO<sub>6</sub> (б).

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

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

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

Таблица 1 – Кристаллические структуры исследованных в работе боратов.

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

*Окисление* Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>. По данным мёссбауэровской спектроскопии, с ростом температуры в обоих оксоборатах октаэдрическое окружение Fe и Sn не изменяется, хотя и сильно искажается. В вонсените для двух

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

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

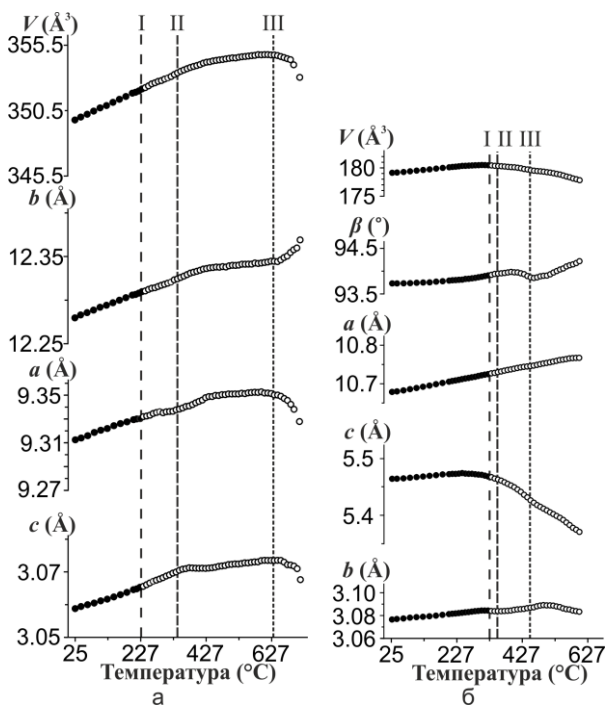


Рисунок 3 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки вонсенита (а) и халсита (б).

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

параметров  $a$  и  $b$  имеют «затухающий» характер, обуславливая уменьшение значений коэффициентов термического расширения вдоль данных направлений. Такое расширение вызвано замедленным протеканием окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  в позициях  $M1$  и / или  $M3$ . Известно, что  $r_{\text{ион. VI}}\text{Fe}^{2+}$  меньше, чем у  $\text{VI}\text{Fe}^{3+}$  (Shannon, 1976), что должно привести к уменьшению длин связей  $M1\text{--O}$  и / или  $M3\text{--O}$ . Максимальное расширение наблюдается вдоль оси  $c$ , т. е. перпендикулярно плоскостям треугольников  $[\text{VO}_3]^{3-}$ . Значения объемного коэффициента термического расширения уменьшаются с ростом температуры. Уменьшение значений  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{22}$ , связанное с окислением, равно как и расширение структуры вдоль оси  $c$ , обусловленное ориентировкой в пространстве треугольников  $[\text{VO}_3]^{3-}$ , суммарно ведут к слабой степени анизотропии термического расширения. Двойные цепи, сложенные оксоцентрированными полиэдрами  $[\text{OM}_4]^{n+}$  и  $[\text{OM}_5]^{n+}$ , располагаются практически перпендикулярно друг другу, так же обуславливая слабую степень анизотропии расширения (Рисунок 4а).

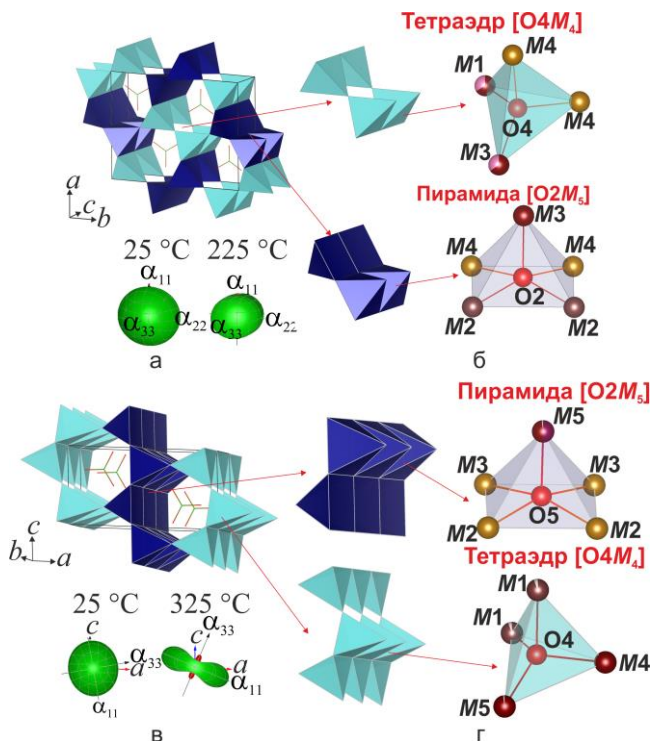


Рисунок 4 – Кристаллические структуры вонсенита (а, б) и халсита (в, г) и фигуры коэффициентов термического расширения.

Структура халсита расширяется резко анизотропно. Анизотропия термического расширения может быть описана в рамках теории сдвиговых деформаций моноклинных и триклинных кристаллов (Vubnova, Filatov, 2013), в соответствии с которой в случае, если изменяется угол  $\beta$ , максимальное расширение моноклинных соединений ожидается вдоль одной из диагоналей параллелограмма  $ac$  (Филатов, 1990). В структуре халсита, с ростом угла  $\beta$  максимальное расширение выше 325 °С наблюдается в направлении, близком к длинной диагонали параллелограмма ( $\alpha_{11} = 19.11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) (Рисунок 4в). Также в халсите с ростом температуры вдоль оси  $c$  наблюдается и отрицательное расширение (сжатие) ( $\alpha_{33} = -6.93 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), которое, вероятно, вызвано окислением  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , происходящим в позициях  $M1$ ,  $M4$  и / или  $M5$ . Слои, сложенные оксоцентрированными полиэдрами  $[\text{OM}_4]^{n+}$  и  $[\text{OM}_5]^{n+}$ , чередуясь друг с другом, обуславливают и высокую степень анизотропии расширения в направлении, перпендикулярном этим слоям.

*Частичное магнитное упорядочение в халсите.* В халсите по данным мёсбауэровской спектроскопии впервые обнаружено частичное магнитное упорядочение с  $T_c \approx 110 \text{ }^\circ\text{C}$ , сопровождающееся резким изменением значений некоторых коэффициентов термического расширения. Данное изменение проявлено менее ярко, чем в  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ , что, вероятно, связано с тем, что магнитное упорядочение в халсите происходит только в двух позициях из пяти,  $M2^{3+}$  и  $M3^{3+}$ , слагающих один из двух типов магнитной подрешетки-слоя, параллельного оси  $b$ .

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

**Третье защищаемое положение.** Методом термического анализа (ДСК, ТГ) установлено, что  $\beta\text{-LuVO}_3$  не претерпевает фазовых переходов с ростом температуры, однако при охлаждении наблюдается экзотермический эффект, берущий начало при 570 °С и с минимумом при 554 °С, соответствующий началу кристаллизации  $\pi\text{-LuVO}_3$ . В случае исследования образца  $\pi\text{-LuVO}_3$  обнаружен термический гистерезис, составляющий примерно 500 °С. Данный гистерезис связан с быстро протекающим обратимым фазовым переходом первого рода  $\pi\text{-} \leftrightarrow \text{VT-LuVO}_3$ , начинающимся при 1020 °С с максимумом при 1070 °С, и с температурой обратного перехода около 569 °С.

*Кристаллическая структура VT-LuVO<sub>3</sub>.* Структура VT-LuVO<sub>3</sub> уточнена методом Ритвельда (при 1100 °С) по модели бората  $\text{ErVO}_3$  – VT-полиморф кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/c$  (Таблица 1). Модель выбрана на основании рамановской спектроскопии: на спектрах  $\pi\text{-LuVO}_3$ , снятых при 22, 1000, 1100 °С (нагревание) и при 100 °С (охлаждение), положения пиков оказались характерными для

тетраэдров  $[\text{VO}_4]$ , при повышении температуры – сильно искаженных. Структура ВТ- $\text{LuVO}_3$  состоит из сильно искаженных тройных колец из тетраэдров  $[\text{VO}_4]^{5-}$  и цепей из полиэдров  $[\text{LuO}_8]^{13-}$  (Рисунок 5б).

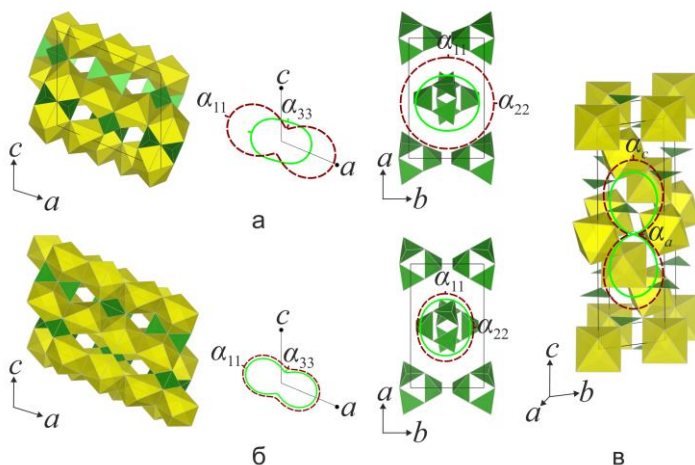


Рисунок 5 – Кристаллические структуры  $\pi$ - (а), ВТ- (б) и  $\beta$ - $\text{LuVO}_3$  и фигуры КТР (минимальная температура – сплошная линия, максимальная – штриховая).

*Полиморфные переходы  $\text{LuVO}_3$ .* Псевдоволластонитоподобный  $\pi$ - $\text{LuVO}_3$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/c$ , как и ВТ- $\text{LuVO}_3$ , быстро протекающий обратимый фазовый переход  $\pi$ -  $\leftrightarrow$  ВТ- $\text{LuVO}_3$  (Рисунок б) является изосимметричным. Сравнивая обе структуры между собой, можно, в первую очередь, отметить сильную степень искажения полиэдров, составляющих структуру ВТ-фазы, распределение длин связей в которой приводит к различию в параметрах ячейки соединений.

В (Wu et al., 2011) был проведен терморентгенографический эксперимент на образце  $\pi$ - $\text{LuVO}_3$  в режиме быстрого нагревания и с большим шагом по температуре, где было показано, что при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$   $\pi$ - $\text{LuVO}_3$  переходит в ВТ-фазу, сохраняющуюся до  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  – она не успевает перейти в  $\beta$ -фазу, что, вероятно, может быть связано с малой суммарной длительностью эксперимента. Обобщая все данные, можно заключить, что фаза ВТ- $\text{LuVO}_3$  может являться промежуточной в процессе заторможенного обратимого фазового перехода  $\pi$ -  $\leftrightarrow$   $\beta$ - $\text{LuVO}_3$ , а последовательность фазовых переходов может быть описана как следующая:  $\pi \leftrightarrow \text{ВТ} \leftrightarrow \beta$ . Фазовый переход ВТ-  $\leftrightarrow$   $\beta$ - $\text{LuVO}_3$  может произойти в связи с дальнейшим удлинением длин связей между бором и

мостиковым кислородом в кольцах  $[B_3O_9]^{9-}$ , что, в итоге, должно привести к разрыву этих связей с последующим образованием изолированных треугольников  $[BO_3]^{3-}$ , как в структуре  $\beta$ - $LuVO_3$ .

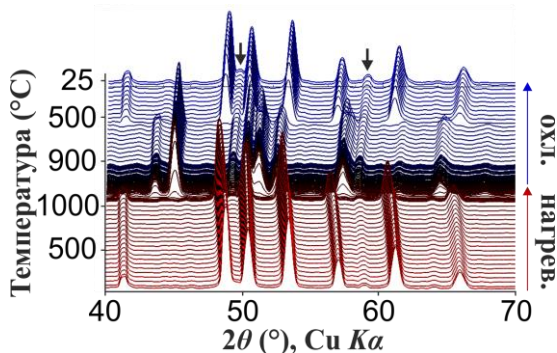


Рисунок 6 – Изображение рентгенограмм  $LuVO_3$  ( $Lu_2O_3$  показан стрелочками).

*Термическое расширение.* Максимальная степень анизотропии термического расширения, вплоть до сжатия в плоскости  $ab$ , наблюдается в кальцитоподобном  $\beta$ - $LuVO_3$  ( $\alpha_{max} / \alpha_{min} = 25$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Степень анизотропии  $\pi$ - и VT- $LuVO_3$ , структура которых сложена кольцами  $[B_3O_9]^{9-}$ , невелика и равняется примерно 3 при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Четвертое защищаемое положение.** *Синтез и кристаллическая структура  $Lu_5Ba_6V_9O_{27}$ .* Методом твердофазного синтеза были получены поликристаллы  $Lu_5Ba_6V_9O_{27}$ , методом кристаллизации из охлажденного расплава – монокристаллы. Кристаллическая структура решена и уточнена методом рентгеноструктурного анализа в новом структурном типе в моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/c$  (Таблица 1). Структура сложена полиэдрами бария  $[BaO_6]^{10-}$ ,  $[BaO_8]^{14-}$  и  $[BaO_{11}]^{20-}$ , октаэдрами  $[LuO_6]^{9-}$  и треугольниками  $[VO_3]^{3-}$ , один атом бора координирован шестью атомами кислорода с половинной заселенностью позиций, образуя полиэдр  $[V(O_{0.5})_6]^{3-} \equiv [VO_3]^{3-}$  (Рисунок 7а–г).

*Термическое расширение.* Структура  $Lu_5Ba_6V_9O_{27}$  расширяется резко анизотропно. При комнатной температуре наблюдается сжатие вдоль оси  $b$  ( $\alpha_b = \alpha_{22} = -1.42 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), т. е. параллельно плоскостям наибольшего числа треугольников  $[VO_3]^{3-}$  (Рисунок 7б). Также анизотропия расширения была описана в рамках теории о сдвиговых деформациях в моноклинных и триклинных кристаллах – при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  максимальное расширение наблюдается в направлении, близком к короткой диагонали параллелограмма  $ac$  ( $\alpha_{11} = 20.33 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), которое при повышении температуры смещается в сторону направления, близкого к длинной



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

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

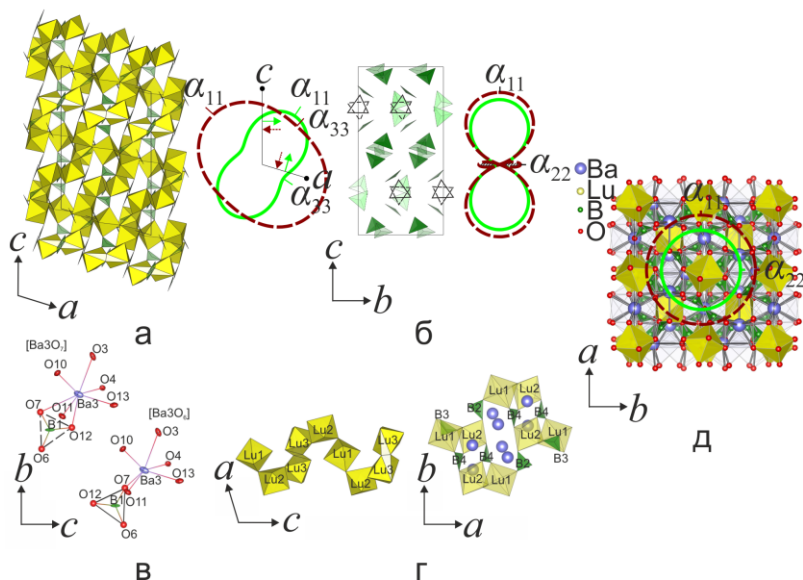


Рисунок 7 – Кристаллические структуры  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$  (а–г) и  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  (д) и фигуры коэффициентов термического расширения ( $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  – сплошная зеленая линия, максимальная температура – штриховая бордовая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

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

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

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

Формула минерал	$\text{MO}_y$ : $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{B}_2\text{O}_3$	Анион	Синг., пр. гр.	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )			
				$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\alpha_V$
Вонсенит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{BO}_3$ ) $\text{O}_2$		$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Ромб., <i>Pbam</i>	11.91(4)	12.81(7)	8.32 (4)	33.1 (1)
Халсит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{BO}_3$ ) $\text{O}_2$	2:1:1	$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Мон., <i>P2/m</i>	14.80(7)	7.45(4)	12.29(6)	35.5(2)
$\text{Fe}_3(\text{BO}_4)$ $\text{O}_2$	3:1	$n = 1$ $1\Box : \Box$	Ромб., <i>Pnma</i>	10.4(5)	7.4(3)	5.6(1)	23.4(2)
$\text{FeVO}_3$	1:1	$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Триг., <i>R3c</i>	4.1(4)	4.1(4)	10.3(7)	18.4(9)
$\beta\text{-LuVO}_3$		$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Триг., <i>R3c</i>	-0.33(3)	-0.33(3)	11.69(4)	11.11(1)
$\pi\text{-LuVO}_3$	1:1	$n = 3$ $3\Box : <3\Box>$	Мон., <i>C2/c</i>	7.68(4)	8.49(1)	5.08(3)	21.26(1)
VT-LuVO: (1100 °С)		$n = 3$ $3\Box : <3\Box>$	Мон., <i>C2/c</i>	9.48(1)	7.37(8)	2.95(3)	19.81(2)
$\text{Lu}_5\text{Ba}_6$ $\text{B}_9\text{O}_{27}$	5:12:18	$n = 1$ $1\Delta : \Delta$	Мон., <i>C2/c</i>	20.33(1)	-1.42(1)	8.81(6)	27.71(2)
$\text{Lu}_2\text{Ba}_3$ $\text{B}_6\text{O}_{15}$	1:3:6	$n = 2$ $2\Delta : \Delta\Delta$	Куб., <i>Ia3</i>	5.7(4)	5.7(4)	5.7(4)	17.1(1)
$\text{LuBa}_3$ $\text{B}_9\text{O}_{18}$	1:6:18	$n = 3$ $3\Delta : <3\Delta>$	Гекс., <i>P63/m</i>	3.4(2)	3.4(2)	32.1(1)	38.9(1)

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

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

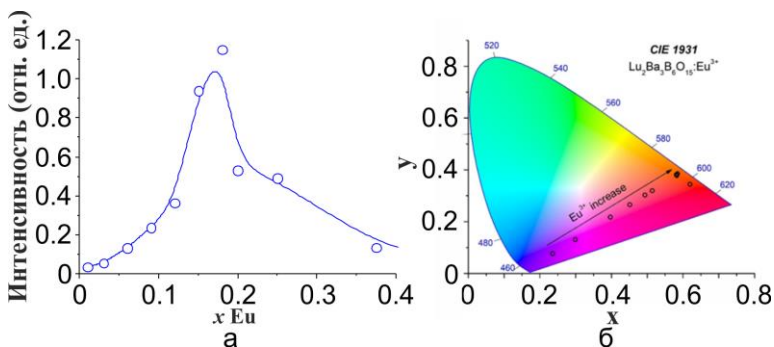


Рисунок 8 – Зависимость интенсивности люминесценции от  $x\text{Eu}^{3+}$  (а) и координаты цветности CIE образцов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  ( $x = 0.01\text{--}0.375$ ) (б).

*Анизотропия термического расширения*  $\text{LuVa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ . Бораты  $\text{LuVa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{VaB}_2\text{O}_4$  содержат жесткие  $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$  группы, сложенные тремя треугольниками  $[\text{VO}_3]^{3-}$  в вершинносвязанные кольца. Эти циклические триборатные группы вносят существенный вклад в анизотропию их расширения – максимальное расширение наблюдается перпендикулярно плоскости  $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$  групп, т. е. вдоль оси  $c$ , минимальное – в плоскости групп ( $ab$ ), что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов (Бубнова, Филатов, 2008). В Таблице 3 приведены КТР  $\text{LuVa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{VaB}_2\text{O}_4$  в линейном приближении.

Таблица 3 – Коэффициенты термического расширения  $\alpha$ - $\text{VaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LuVa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$  и  $\beta$ - $\text{VaB}_2\text{O}_4$  (при 25 °С).

Борат	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )			
	$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_a = \alpha_b$	$\alpha_{33} = \alpha_c$	$\alpha_V$	$\alpha_{\max} / \alpha_{\min}$
$\alpha$ - $\text{VaB}_2\text{O}_4^*$	6	16	28	3
$\text{LuVa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$	3.4	32.1	38.9	9
$\beta$ - $\text{VaB}_2\text{O}_4^*$	3	45	51	15

\* По данным (Бубнова, Филатов, 2008)

$\text{LuVa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$  по величине  $\alpha_V$  и  $\alpha_{\max} / \alpha_{\min}$  занимает промежуточное положение между полиморфами  $\text{VaB}_2\text{O}_4$ . В  $\alpha$ - $\text{VaB}_2\text{O}_4$  полиэдры  $[\text{Ba}_1\text{O}_9]^{16-}$

являются наиболее геометрически искаженными, средняя длина связи в них составляет 2.90 Å. С ростом температуры связи Ba1–O изменяются интенсивнее, чем Ba2–O, а наиболее удлиненные располагаются практически параллельно оси *c*. В структуре же LuBa<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>18</sub> средняя длина связи <Ba(1,2)–O> составляет около 3 Å, что делает значение коэффициента  $\alpha_c$  выше, чем у  $\alpha$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В низкотемпературном полиморфе  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имеется только одна позиция атомов бария, вокруг которой формируется полиэдр [BaO<sub>8</sub>]<sup>14-</sup> со средней длиной связи <Ba–O> 2.80 Å. Хотя значение средней длины Ва–О меньше, чем в LuBa<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>18</sub>, LuBa<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>18</sub> расширяется менее интенсивно также и вследствие того, что в его структуре содержатся и относительно «жесткие» полиэдры [LuO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>, «сдерживающие» возможное максимальное расширение вдоль данного направления.

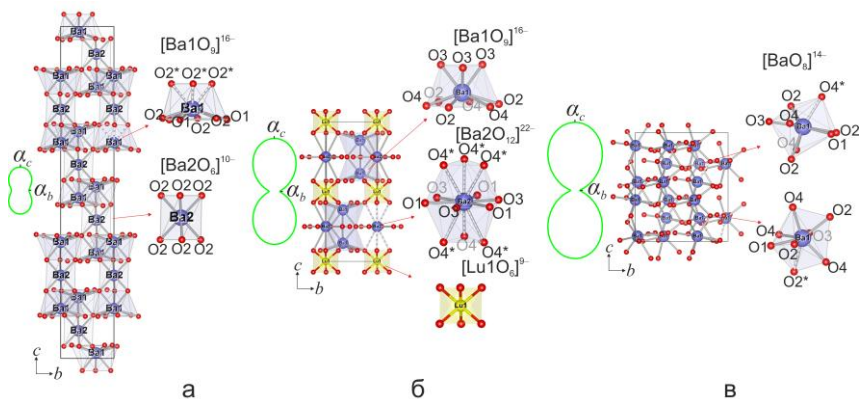


Рисунок 8 – Изображение кристаллических структур  $\alpha$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (а), LuBa<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>18</sub> (б) и  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (в) в катионных полиэдрах и фигуры коэффициентов термического расширения (при 25 °С).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании синтеза и исследований более 200 образцов боратов систем автором были обнаружены и получены 2 новых бората, один из которых относится к новому структурному типу и оба – к перспективному классу люминофоров, расшифрована кристаллическая структура нового бората, уточнены структуры 3 боратов, исследовано термическое поведение 10 боратов, включая происходящие с ростом температуры фазовые переходы I и II рода, окисление Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>, определены главные значения тензора термического расширения 10 боратов, дана структурная трактовка термического расширения каждого исследованного объекта,

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

**1.** Впервые комплексом *in situ* методов терморентгенографии, термического анализа, низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии исследовано термическое поведение  $\text{FeBO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , природных вонсенита

$(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  и халсита

$(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ , а именно:

**1.1.** По данным низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии в  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  уточнено упорядочение атомов  $\text{Fe}^{3+}$  по позициям, его спиновое состояние, а также температуры магнитного фазового перехода типа «антиферромагнетик-парамагнетик». Методом терморентгенографии вблизи магнитных фазовых переходов на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки и объема  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  были обнаружены «особые» точки – изломы, – учет которых при аппроксимации параметров способствовал выявлению скачкообразного изменения коэффициентов термического расширения, что свидетельствует о принадлежности этих переходов ко II термодинамическому роду.

**1.2.** Исследованы ромбический вонсенит

$(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  и моноклинный

халсит  $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ . По

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

**2.** Впервые изучено термическое расширение полиморфных модификаций  $\text{LuVO}_3$  и методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура

незакаливаемого полиморфа ВТ-LuVO<sub>3</sub> (при 1100 °С). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. *C2/c*, структура сложена искаженными полиэдрами [LuO<sub>8</sub>]<sup>13-</sup> и тройными кольцами из тетраэдров [VO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>, существование тетраэдров подтверждено рамановской спектроскопией при 1100 °С. Установлено, что быстро протекающий обратимый фазовый переход  $\pi \leftrightarrow$  ВТ-LuVO<sub>3</sub> является изосимметричным, и предположено, что ВТ-фаза может рассматриваться как промежуточная в серии обратимых фазовых переходов I рода в LuVO<sub>3</sub>:  $\pi \leftrightarrow$  ВТ  $\leftrightarrow$   $\beta$  (кальцитоподобная).

**3.** В системе ВаО–Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружены и синтезированы два новых бората, моноклинный (новый структурный тип) Lu<sub>5</sub>Va<sub>6</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub> и кубический Lu<sub>2</sub>Va<sub>3</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, изоструктурный Y<sub>2</sub>Va<sub>3</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, исследованы термические свойства обоих боратов. Также исследованы люминесцентные свойства твёрдых растворов (Lu<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Va<sub>3</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub> ( $x = 0.01-0.375$ ).

**3.1.** Борат Lu<sub>5</sub>Va<sub>6</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub> кристаллизуется в новом структурном типе пр. гр. *C2/c*,  $Z = 4$ . Структура сложена треугольниками [VO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, октаэдрами [LuO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> и полиэдрами [VaO<sub>6</sub>]<sup>10-</sup>, [VaO<sub>8</sub>]<sup>14-</sup> и [VaO<sub>11</sub>]<sup>20-</sup>. Термическое расширение резко анизотропно, в интервале температур исследования борат испытывает сжатие в направлении, параллельном плоскости наибольшего числа треугольников. При комнатной температуре максимальное расширение наблюдается в направлении, близком к короткой диагонали параллелограмма *ac* (см. Рисунок 7а), которое с повышением температуры смещается в направлении к длинной диагонали параллелограмма.

**3.2.** Борат Lu<sub>2</sub>Va<sub>3</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub> кристаллизуется в пр. гр.  $Ia\bar{3}$ ,  $Z = 8$ . Структура описана как каркас, сложенный полиэдрами [VaO<sub>9</sub>]<sup>16-</sup>, в каналах которого находятся атомы лутеция. Треугольники [VO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> образуют пироборатные группы [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>4-</sup>. Показано, что наибольший вклад в термическое расширение вносят «мягкие», т. е. наиболее большие и искаженные полиэдры бария. Получена серия твердых растворов (Lu<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Va<sub>3</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub> ( $x = 0.01-0.375$ ), при накачке 312 нм с увеличением концентрации ионов европия координата цветности CIE смещается из синей области в сторону красной, лучший квантовый выход 17% демонстрирует образец с  $x = 0.18$ .

**4.** Сопоставлено термическое расширение содержащих [V<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> группы боратов LuVa<sub>3</sub>V<sub>9</sub>O<sub>18</sub>,  $\alpha$ - и  $\beta$ -VaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Максимальное термическое расширение структур этих боратов наблюдается перпендикулярно плоскости [V<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> групп, т. е. вдоль оси *c*, а минимальное – в плоскости *ab*, в которой лежат эти жесткие циклические группы.

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

1. Biryukov, Y. P. Investigation of thermal behavior of mixed-valence iron borates vonsenite and hulsite containing  $[OM_4]^{n+}$  and  $[OM_5]^{n+}$  oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis / Y. P. Biryukov, A. L. Zinnatullin, R. S. Bubnova, F. G. Vagizov, A. P. Shablinskii, S. K. Filatov, V. V. Shilovskikh, I. V. Pekov // Acta Cryst. B. – 2020. – В 76. – P. 543–553.

2. Biryukov, Y. P. Thermal behavior of polymorphic modifications of  $LuBO_3$  / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, M. G. Krzhizhanovskaya, S. K. Filatov, A. V. Povolotskiy, V. L. Ugolkov // Solid State Sc. – 2020. – V. 99. – P. 106061.

3. Biryukov, Y. P. Synthesis, crystal structures and thermal expansion of novel lutetium-barium borates / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Acta Cryst. A. – 2019. – A75. – e267.

4. Filatov, S.K. The novel borate  $Lu_5Ba_6B_9O_{27}$  with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion / S. K. Filatov, Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, A. P. Shablinskii // Acta Cryst. B. – 2019. – B75. – P. 697–703.

5. Biryukov, Y. P. Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate  $Lu_2Ba_3B_6O_{15}$  / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, M. G. Krzhizhanovskaya, S. K. Filatov // Mat. Chem. Phys. – 2019. – V. 229. P. 355–361.

6. Бирюков, Я. П. Термическое поведение антиферромагнетиков  $FeVO_3$  и  $Fe_3VO_6$  при отрицательных температурах / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, Н. В. Дмитриева, С. К. Филатов // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45. – С. 184–188.

7. Biryukov, Y. P. Thermal expansion anisotropy of  $LuBa_3B_9O_{18}$  borate composed of isolated rigid  $B_3O_6$  groups / Y. P. Biryukov, R. S. Bubnova, S. K. Filatov, V. L. Ugolkov // Mat. Chem. Phys. – 2018. – V. 219 – P. 233–241.

8. Бирюков, Я. П. Термическое расширение антиферромагнетиков  $FeVO_3$  и  $Fe_3VO_6$  вблизи температуры Нееля / Я. П. Бирюков, С. К. Филатов, Ф. Г. Вагизов, А. Л. Зинатуллин, Р. С. Бубнова // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59. – 2041–2048.

9. Бирюков, Я. П. Синтез и термическое поведение оксобората  $Fe_3O_2(VO_4)$  / Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, А. Г. Гончаров // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – С. 284–290.

**+ тезисы 24 докладов международных, национальных и молодежных конференций.**

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Бубнова, Р. С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов / Р. С. Бубнова, С. К. Филатов. – СПб: Наука, 2008. – 760 с.
- Филатов, С. К. Высокотемпературная кристаллохимия / С. К. Филатов. – Л.: Недра, 1990. – 288 с.
- Ямнова, Н. А. Распределение катионов Sn, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg в кристаллической структуре халсита / Н. А. Ямнова, М. А. Симонов, Н. В. Белов // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 238. – №5. – С. 1094–1097.
- Bubnova, R. S. High-Temperature borate crystal chemistry / R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Z. Krist. – 2013. – V. 228. – P. 395–428.
- Knyazev, Yu. V. Effect of the magnetic frustrations on magnetism Fe<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> and Co<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> ludwigites / Yu. V. Knyazev, N. V. Kazak, I. I. Nazarenko, S. N. Sofronova, N. D. Rostovtsev, J. Bartolome, A. S. Arauzo, G. Ovchinnikov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. V. 474. – P. 493–500.
- Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. A. – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751–767.
- Shimomura, S. Structural properties of a mixed valence compound Fe<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> / S. Shimomura, S. Nakamura, N. Ikeda, E. Kaneko, K. Kato, K. Kohn // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 310, № 2. – P. 793–795.
- Wu, Y. Research on phase transition behavior of lutetium orthoborate LuBO<sub>3</sub> / Y. Wu, D. Ding, S. Pan, F. Yang, G. Ren // Phase Transitions. – 2011. – V. 84. – P. 315–324.