

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ОРДЕНА
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В.
ГРЕБЕНЩИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Юхно Валентина Анатольевна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Бубнова Римма Сергеевна

Санкт-Петербург

2020

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Кристаллохимия и фазовые отношения в системах Ca(Sr)O–B ₂ O ₃ –SiO ₂ (обзор литературы).....	9
1.1 Кристаллохимия боросиликатов и боратов	9
1.1.1 Основы кристаллохимии боратов.....	9
1.1.2 Кристаллохимия силикатов	11
1.1.3 Кристаллохимия боросиликатов.....	12
1.2 Кристаллохимия и фазовые равновесия в системе CaO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	14
1.2.1 Двойная система CaO–B ₂ O ₃	14
1.2.2 Двойная система CaO–SiO ₂	16
1.2.3 Тройная система CaO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	18
1.3 Кристаллохимия и фазовые отношения в системе SrO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	24
1.3.1 Двойная система SrO–B ₂ O ₃	24
1.3.2 Двойная система SrO–SiO ₂	26
1.3.3 Тройная система SrO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	26
1.4 Термическое расширение боратов и боросиликатов стронция	30
1.4.1 Термическое расширение боратов стронция.....	30
1.4.2 Термическое расширение Sr ₃ B ₂ SiO ₈ и твердых растворов на его основе	32
1.5 Заключение к главе 1	35
2 Методы синтеза и исследования	36
2.1 Методы синтеза.....	36
2.1.1 Твердофазный синтез.....	36
2.1.2 Кристаллизация из расплава	37
2.2 Методы исследований.....	37
2.2.1 Порошковая рентгеновская дифракция	37
2.2.2 Порошковая терморентгенография	38
2.2.3 Уточнение кристаллических структур методом Ритвельда.....	40
2.2.4 Комплексный термический анализ.....	41
2.2.5 Монокристалльная дифрактометрия и рентгеноструктурный анализ	41
2.2.6 Оптическая спектроскопия	41
2.2.7 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	42
3 Кристаллическая структура и термическое расширение боросиликата Ca ₃ B ₂ SiO ₈ и твердых растворов Ca ₃ B _{2+x} Si _{1-x} O _{8-x/2} на его основе в системе CaO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	43
3.1 Фазообразование в системе CaO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	43

3.2 Кристаллическая структура β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	45
3.3 Фазовый переход $\beta \leftrightarrow \alpha$ - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	52
3.4 Термическое расширение полиморфов α - и β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	54
3.5 Твердые растворы $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ в разрезе $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ – $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	56
3.5.1 Синтез твердых растворов $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$	56
3.5.2 Пределы и характер изоморфных замещений	56
3.5.3 Термическое расширение твердых растворов $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$	57
3.6 Заключение к главе 3	59
4 Синтез, кристаллическая структура, термические и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$, ($\text{REE} = \text{Yb}, \text{Er}$)	60
4.1 Синтез	60
4.2 Определение кристаллической структуры	60
4.3 Описание кристаллической структуры	63
4.4 Фазовый переход под влиянием катионных замещений	65
4.5 Термическое поведение твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$	68
4.6 Термическое расширение твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$	70
4.7 Спектрально-оптические свойства	74
4.8 Заключение к главе 4	80
5 Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	81
5.1 Синтез	81
5.2 Рентгendifракционные исследования	82
5.3 Детали уточнения	84
5.4 Кристаллическая структура	89
5.5 Термическое расширение	93
5.6 Заключение к главе 5	95
6 Термическое поведение боратов кальция	96
6.1 Определение параметров термического расширения $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7	96
6.2 Полиморфные переходы в $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	98
6.3 Термическое расширение боратов щелочноземельных металлов	106
6.4 Заключение к главе 6	113
Основные результаты	115
Публикации по теме диссертации	117
Список сокращений и условных обозначений	119
Список использованной литературы	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы. Высокая степень изученности и уникальные свойства боросиликатных стекол [1] обуславливают и инициируют повышенный интерес к исследованиям кристаллических боросиликатов. Они перспективны в качестве магнитооптических сред (в частности, для УФ диапазона), активных сред для лазеров, люминофоров, детекторов нейтронного излучения на основе запоминающих люминофоров, низкотемпературных керамических материалов, широко используемых при производстве тонких пленок для электроники, жидкокристаллических матриц, сенсоров [2, 3, 4], материалов с низкими коэффициентами термического расширения для твердотопливных элементов. Также боросиликаты и бораты кальция обладают биологической активностью. Биосовместимые покрытия на их основе не вызывают иммунных реакций, не выделяют токсичных веществ, сокращают риск осложнений при реконструктивно-восстановительных операциях, эндопротезировании суставов, ускоряют регенерацию костной ткани [5, 6]. Боросиликаты в качестве структуры-хозяина люминофора в последнее время хорошо зарекомендовали себя, благодаря таким превосходным свойствам как, большая ширина запрещенной зоны и высокая энергия ковалентной связи [7, 8, 9]. В [10, 11] приводятся данные о новых боросиликатных люминофорах, таких как $\text{La}_5\text{Si}_2\text{BO}_{13}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LaBSiO}_5:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{Eu}^{3+}$, и, как правило, они обладают превосходной химической стойкостью и относительно невысокой температурой синтеза. Щелочноземельные боросиликаты, допированные ионами редкоземельных элементов, являются на данный момент признанными перспективными люминофорами. К сожалению, часто в публикациях приводятся в основном лишь данные о химическом составе исходной смеси и результаты исследования люминесцентных свойств, нередко структурные данные о матрице люминофора и очень редко, такие публикации появились только в последние годы, о структурном поведении ион-активатора.

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

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

Основные задачи. 1. Синтез и изучение условий формирования двойных и тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. **2.** Определение кристаллических структур и изучение

термического поведения соединений $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$. **3.** Допирование соединения $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ионами РЗЭ, изучение структур твердых растворов и их люминесцентных свойств. **4.** Исследование термического поведения боратов кальция и сопоставление их термических свойств с такими же свойствами боратов щелочноземельных металлов (Mg, Sr, Ba).

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

Научная новизна. **1.** Расшифрована кристаллическая структура низкотемпературного моноклинного полиморфа $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Она образована параллельными винтовой оси 2_1 боросиликатными цепями из связанных по вершинам полиэдров, частично заселенных по кислороду BO_3 и SiO_4 (заселенность позиций кислорода варьирует от 0.67 до 1). **2.** Впервые на основе боросиликата $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ синтезированы три ряда новых твердых растворов: с гетеровалентными замещениями: $\text{Si}^{4+}\text{O}_4 \rightarrow \text{B}^{3+}\text{O}_3$, ряд **(I)** $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.74$); допированные REE-ионом активатором ($3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{REE}^{3+} + \square$) ряды **(II)** $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ и **(III)** $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$; определены пределы их изоморфной смесимости и фазовые переходы методами терморентгенографии, термического анализа, высокотемпературной рамановской спектроскопии. **3.** Впервые уточнены кристаллические структуры твердых растворов ряда **(II)** с $x = 0.2$ и 0.3 в ромбической сингонии, пр. гр. $Pnma$. **4.** Впервые расшифрована кристаллическая структура низкотемпературного полиморфа $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$) по рентгендифракционным данным шестикратно двойникового кристалла. **5.** Обнаружены полиморфные переходы $\gamma \leftrightarrow \beta' \leftrightarrow \alpha$ в $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Уточнена структура высокотемпературного полиморфа $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ при 600°C методом Ритвельда. **6.** Впервые получены люминесцентные характеристики $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$, $\text{REE} = \text{Yb}$ и Er . **7.** Впервые определены главные значения тензора термического расширения 11 боросиликатов и 5 боратов кальция.

Защищаемые положения:

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

моноклинной β -фазе ориентационное упорядочение цепей приводит к образованию сверхструктуры $2a \times b \times 2c$, которая исчезает с повышением температуры в разупорядоченном ромбическом α -полиморфе ($a \times b \times c$).

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

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

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

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

Достоверность результатов работы обусловлена: (1) использованием современной аппаратуры и методов исследования; (2) расшифровкой и уточнением кристаллических структур; (3) использованием *in situ* методов (терморентгенографии и термического анализа) для исследования термического поведения; (4) воспроизводимостью результатов.

Практическая значимость. Знание термического поведения и фазовых отношений боросиликатов и боратов (в т. ч. термического расширения) необходимо для создания новых материалов с заданными свойствами. Монокристалльные данные для боросиликатов $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.2$ и 0.3) и $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ депонированы в каталог базы структурных данных Кембриджского кристаллографического центра (CCDC) (№ 1997576, 1997659, 1997660, 1997580). Получены люминесцентные характеристики $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$, где $\text{REE} = \text{Yb}$ и Er .

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных, всероссийских и молодежных конференциях: 32nd European Crystallographic Meeting ECM 32 (Vienna, Austria, 2019), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019),

Научные чтения «Кристаллохимия в пространстве и времени» (Москва, 2019), XVII Молодежная конференция ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2019), Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016), VIII национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2016); Региональная конференция Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России (Санкт-Петербург, 2015, 2016), конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016) молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства и методы исследования» (Екатеринбург, 2015); Тезисы всех докладов опубликованы.

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

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

Работа выполнена в Лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН в соответствии с основными направлениями фундаментальных научных исследований Российской академии наук в рамках планов научных исследований ИХС РАН 2016–2018 г. «Разработка принципов доминирования анизотропии термических вибраций атомов в формировании кристаллической структуры, термических и оптических свойств» (уникальный номер темы: № 0097-2018-0002, № гос. регистрации: АААА-А16-116020210282-3), 2019–н/в «Кристаллохимические критерии создания новых оптических (нелинейно-оптических, лазерных, люминесцентных) материалов на основе боратов и боросиликатов» (уникальный номер темы: № 0097-2019-0013, № гос. регистрации: АААА-А19-119022290089-5). Проведенные исследования поддержаны грантами РФФИ №18-03-00679 А, №17-03-00887 А. Рентгеновские эксперименты выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», спектроскопические исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества»

Благодарности.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю – д.х.н. Р.С. Бубновой за предоставление темы работы, всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах работы. Особую благодарность автор выражает к.х.н. С.Н. Волкову за проведение

монокристалльных экспериментов, расшифровку структур, обучение рентгеноструктурному анализу и плодотворное сотрудничество, проф., д.г.-м.н. С.К. Филатову за ценные советы и полезные консультации, доц., к.г.-м.н. М.Г. Кржижановской за проведение терморентгенографических экспериментов, к.х.н. Уголку В.Л. за проведение ДСК-исследований, д.ф.-м.н. А.В. Поволоцкому и к.ф.-м.н. И.Е. Колесникову за выполнение спектроскопических исследований, н.с. В.А. Фирсовой за консультации по обработке экспериментальных данных в программных комплексах ThetaToTensor и RietToTensor.

1 Кристаллохимия и фазовые отношения в системах Ca(Sr)O– B₂O₃–SiO₂ (обзор литературы)

В настоящей главе изложены литературные данные о кристаллическом строении и фазовых равновесиях в тройных системах MO–B₂O₃–SiO₂, где M = Ca, Sr. В этих системах нередко существуют фазы одинаковой стехиометрии, имеющие сходное строение, поскольку радиусы Ca и Sr близки ($R_{\text{крист}} = 1.14$ и 1.32 \AA для к. ч. = 6 соответственно), в то время как с радиусами магния ($R_{\text{крист}} = 0.86 \text{ \AA}$) и бария ($R_{\text{крист}} = 1.49 \text{ \AA}$) наблюдается довольно большое различие и фаз сходного строения не обнаружено. Литературные данные по термическому расширению боратов магния и бария приведены в главе 6 для наглядного представления результатов сопоставительного анализа прочностных свойств щелочноземельных металлов.

1.1 Кристаллохимия боросиликатов и боратов

1.1.1 Основы кристаллохимии боратов

Координация атомов бора. Характерной чертой кристаллохимии боратов является наличие треугольной и тетраэдрической координации бора кислородом. Атом бора может быть окружен как тремя (по вершинам треугольника), так и четырьмя (по вершинам тетраэдра) атомами кислорода или гидроксильными группами в одних и тех же термодинамических условиях, в одной структуре боратных кристаллов.

Согласно статистическим данным среднее значение расстояний $\langle \text{B–O} \rangle$ / $\langle \text{B–OH} \rangle$ в треугольных группах в минералах равно 1.370 \AA с разбросом значений от 1.351 до 1.403 \AA ; в тетраэдрических группах эти величины составляют 1.476 и $1.462\text{--}1.512 \text{ \AA}$ соответственно [12]. Связи B–O мостиковых атомов кислорода длиннее, чем концевых атомов. Средним значениям расстояний B–O соответствуют углы связи $\langle \text{O–B–O} \rangle$ в полиэдрах, близкие к идеальным: в треугольниках – 120° при средних расстояниях 1.370 \AA , в тетраэдрах – 109.5° при расстояниях 1.476 \AA . Вариации расстояний B–O приводят обычно к обратнопропорциональным изменениям углов связей $\langle \text{O–B–O} \rangle$ в интервалах приблизительно $\pm 5^\circ$ относительно углов в идеальных полиэдрах.

Борокислородные группы. Бор, как и кремний, относится к числу элементов, координационные полиэдры которых склонны к полимеризации в различные группировки. Наличие у бора двух типов координационных полиэдров является определяющим фактором в формировании разнообразных группировок, характерных только для боратов и не встречающихся в силикатах (построенных только из тетраэдров TO₄) или карбонатах

(построенных только из треугольников TO_3) и т. п. Встречаются нециклические, простые и кратные циклические группы.

Особо следует отметить способность атомов бора формировать жесткие полианионные группы. Жесткие борокислородные группы – это простые триборатные кольца $[\text{B}_3\text{O}_n]$, образованные из трех полиэдров BO_3 и/или BO_4 путем объединения через общие атомы кислорода (вершины полиэдров) и комбинации простых 3В–колец путем обобществления тетраэдров или тетраэдрических ребер (главным образом, при высоком давлении). Такие полианионы, или борокислородные группы, встречаются во многих боратах практически в неизменном виде и слабо изменяются с температурой. Они определяют саму кристаллическую структуру и ее поведение в переменных условиях.

Группы, образованные полимеризацией через вершины. Треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 , объединяясь через вершины O (атомы кислорода), а не через ребра OO или грани OOO, образуют группы. Таким способом могут образовываться нециклические и простые циклические группы с любым количеством атомов бора в кольце.

Нециклические группы. К ним относятся одиночные полиэдры, диортогруппы из двух полиэдров, называемые также димерами, тримеры – линейные и разветвленные незамкнутые комплексы из трех полиэдров.

Группы, образованные полимеризацией через тетраэдры. Дальнейшая полимеризация, т. е. объединение простых колец между собой, с образованием более крупных прочных В–О–групп, достигается путем обобществления В–О–полиэдров – только тетраэдров.

Жесткие триборатные группы. Это группы (3В-группы), образованные из трех полиэдров. Четыре возможные триборатные группы (каждая содержит по три атома бора), образованные последовательной заменой треугольников на тетраэдры, представлены на рисунке 1.1 (верхний ряд) вместе с их условными обозначениями.

Кратные жесткие группы. Триборатные 3В-кольца, соединяясь друг с другом через один или два тетраэдра BO_4 , формируют кратные (4В, 5В, 6В и т. д.) жесткие, практически неизменные группы, характерные только для боратных кристаллов и стекол. На рисунке 1.1 помимо триборатных групп представлены распространенные жесткие борокислородные группы: двойное тетраборатное 4В-кольцо и двойные пентаборатные 5В-кольца.

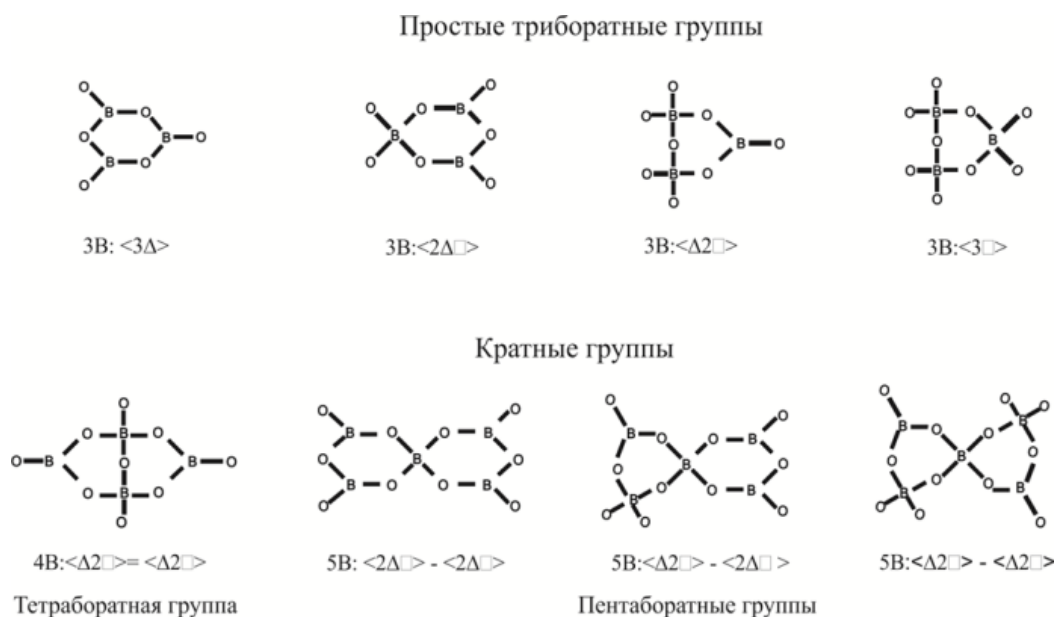


Рисунок 1.1 – Распространенные жесткие борокислородные группы [13]

Термическая неизменность жестких В–О-групп

Треугольные VO_3 - и тетраэдрические VO_4 -радикалы и жесткие борокислородные группы практически не изменяют своих размеров и конфигурации с температурой. Более того, во всех изученных боратах было обнаружено незначительное сжатие ряда индивидуальных и средних длин связей В–О при нагревании, обусловленное характером тепловых смещений атомов. Термическая неизменность жестких В–О-групп противопоставляет бораты силикатам и их структурным аналогам: анионные кремнекислородные комплексы не являются жесткими фрагментами структуры, а наоборот в соответствии с принципом Н. В. Белова [14], приспособляются к катионному мотиву структуры.

1.1.2 Кристаллохимия силикатов

Широкие области применения силикатов обусловлены разнообразием их свойств, что связано с большим количеством силикатных фаз и многообразием их структур.

Мостиковые и концевые атомы кислорода. При объединении тетраэдров SiO_4 атомы кислорода подразделяются на *мостиковые* и *концевые*. Мостиковый атом кислорода отдает каждому из двух связанных с ним атомов Si валентное усилие, равное 1 *в. е.* Мостиковый атом кислорода оказывается валентнонасыщенным и практически не участвует в образовании химических связей с катионами *M*, т. е. обычно не входит в катионные координационные полиэдры.

Концевой атом кислорода сохраняет остаточный заряд, равный в среднем -1 , и потому вступает в связь с катионами M , формируя их координационные полиэдры. Ниже приведены параметры тетраэдров SiO_4 в соответствии с данными Ф. Либау [15].

Средняя длина связи Si—O в тетраэдрах SiO_4 . В силикатах эта длина составляет 1.62 \AA при вариациях от 1.57 до 1.72 \AA . Связи кремния с мостиковым кислородом (1.644 \AA) в среднем на 0.025 \AA длиннее, чем с концевыми атомами (1.619 \AA). Также, катионы M , находящиеся в непосредственной близости от атома кислорода, участвующем в образовании связи Si—O ослабляют и удлиняют эту связь. Длина связи Si—O возрастает на 0.03 \AA при увеличении координационного числа атома кислорода от 2 до 4.

Тетраэдрический угол связи O—Si—O . Этот угол колеблется от 98 до 122° относительно идеального значения 109.5° . В среднем этот угол оказывается больше для концевых атомов кислорода, чем для мостиковых, поскольку соседние атомы кремния в результате взаимного отталкивания смещаются из центров тетраэдров SiO_4 в направлении от мостиковых атомов кислорода.

Межтетраэдрический угол связи Si—O—Si . В среднем этот угол в силикатах близок к 140° и изменяется в диапазоне значений от 120 до 180° . Из-за смещения атомов кремния из центра тетраэдра среднее расстояние Si—O_m в структуре возрастает с уменьшением угла $\text{Si—O}_m\text{—Si}$.

Кристаллохимия силикатов по Н. В. Белову. До середины XX века считался универсальным основной принцип кристаллохимии силикатов — формирование структуры силикатов происходит в соответствии с соразмерностью ребра тетраэдра SiO_4 ($2.55\text{--}2.70 \text{ \AA}$) и ребра октаэдра MO_6 , $M = \text{Mg, Fe, Al}$ ($2.7\text{--}2.8 \text{ \AA}$). В начале 60-х годов XX века Н. В. Белов поставил под сомнение универсальность принципа, который он называет основой кристаллохимии силикатов с мелкими катионами, или основным принципом «первой главы» кристаллохимии силикатов. Во «второй главе» рассмотрены силикаты с крупными катионами: Na, K, Ca , а также редкоземельных элементов [16]. Во «второй» главе в качестве основного строительного элемента рассматривается диортогруппа Si_2O_7 , высота которой приблизительно равна 4.0 \AA , тогда как ребро (Ca, Na, K, TR) -октаэдра составляет 3.8 \AA . Причем небольшое превышение размера диортогруппы ($4.0 > 3.8$) приводит к ее характерному изгибу.

1.1.3 Кристаллохимия боросиликатов

В большинстве систематик боратов боросиликаты рассматриваются как отдельный класс. Различаются силикобораты — силикаты, содержащие подчиненные количества кремния и

боросиликаты – содержащие подчиненные количества бора. Как правило, в научной литературе используется термин «боросиликаты» не зависимо от соотношения B/Si [17].

Атомы бора в боросиликатах также могут иметь треугольную и тетраэдрическую координацию, атомы кремния – тетраэдрическую, т. е. существует два типа анионных полиэдров также, как и в боратах. Треугольная координация бора сохраняется до соотношения $B:Si \geq 1$. При соотношении $B:Si \leq 1$ атомы бора и кремния координированы тетраэдрически. В данном случае боросиликаты структурно близки силикатам и алюмосиликатам – атомы бора и кремния координированы четырьмя атомами кислорода или гидроксильными группами. В большинстве структур боро- и кремнекислородные тетраэдры связаны между собой через вершины [18].

Фундаментальные строительные блоки в боросиликатных структурах. Количество боросиликатных анионов, содержащих BO_3 очень ограничено. В обзоре [19] указано, что существует только шесть структурных комбинаций с группами BO_3 , образующие предпочтительно изолированные анионы. Простейшая боросиликатная структура представляет собой изолированный треугольник BO_3 и изолированный тетраэдр SiO_4 , встречается в $R_7(SiO_4)(BO_3)_3CN$ ($R=Sr, Ba$) [20]. Уникальная (для боросиликатов) группа $[B_2O_5]$, образованная двумя треугольниками, связанными по вершине, в сочетании с изолированным тетраэдром SiO_4 , также встречается в боросиликатах. Группа $[BSiO_6]$, состоящая из одного треугольника BO_3 и одного тетраэдра SiO_4 в сочетании с изолированным тетраэдром SiO_4 , встречается в синтетических редкоземельных (RE) боросиликатах $RE_3(BSiO_6)SiO_4$ (3:1:4) и $Nd_3BSiO_6(Si,Ge)O_4$ [21, 22]. Изолированный тетраэдр BO_4 присутствует в структуре борасилита $Al_{16}B_6Si_2O_{37}$ [23], в совокупности с изолированными двойными $[Si_2O_7]$ и тройными $[Si_3O_{10}]$ тетраэдрами. Более сложные комплексы, состоящие из изолированных треугольников BO_3 и изолированных шестичленных колец тетраэдров SiO_4 реализуются в структурах турмалинов [24].

Говлит $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$ [25] и жадарит $LiNaSiB_3O_7(OH)$ [26], содержат 3-членные кольца, образованные двумя тетраэдрами BO_4 и треугольником BO_3 ; гаррелит $Ba_3NaB_7Si_2O_{16}(OH)_4$ [27], состоит из пентаборатных колец, соединенных с 4-членным кольцом тетраэдров ($BO_4 - SiO_4 - BO_4 - SiO_4$); в составе синтетического $Ba_3B_6Si_2O_{16}$ [28], треугольники соединяют соседние 3-членные кольца тетраэдров, чтобы сформировать большую циклическую группу из восьми многогранников. Интересно, что треугольники BO_3 в боросиликатных структурах почти никогда не связаны с силикатными тетраэдрами, исключением является семейство синтетических соединений $RE_3[(BSiO_6)(SiO_4)]$.

1.2 Кристаллохимия и фазовые равновесия в системе CaO–V₂O₃–SiO₂

1.2.1 Двойная система CaO–V₂O₃

Двойная система CaO–V₂O₃ была впервые изучена в работе [29]. Так как V₂O₃ имеет низкую температуру плавления, температура плавления стабильных соединений данной двойной системы уменьшается по мере добавления V₂O₃ (рисунок 1.2): 1479 °C (Ca₃V₂O₆, 3:1), 1298 °C (Ca₂V₂O₅, 2:1), 1154 °C (CaV₂O₄, 1:1) и 986 °C (CaV₄O₇, 1:2) [29].

В системе существует шесть соединений следующих стехиометрий: 1:3 (CaV₆O₁₀), 1:2 (CaV₄O₇), 1:1 (CaV₂O₄), 2:3 (Ca₂V₆O₁₁), 2:1 (Ca₂V₂O₅) и 3:1 (Ca₃V₂O₆).

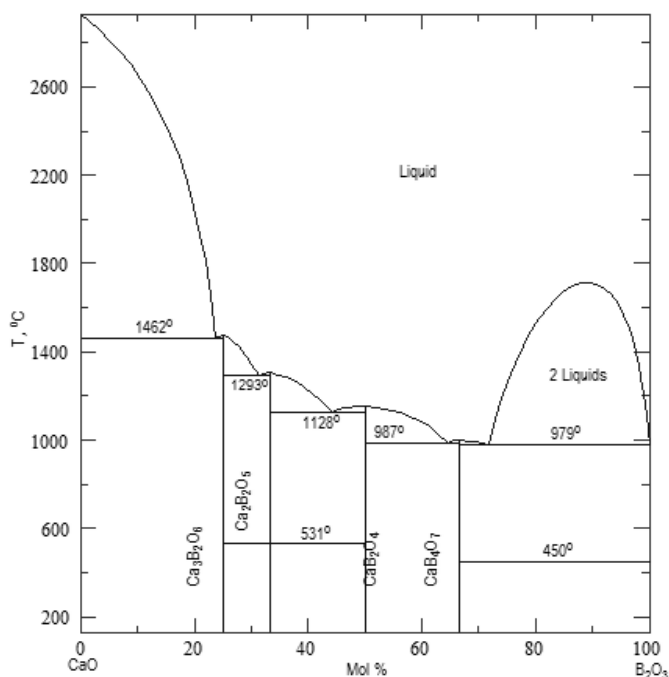


Рисунок 1.2 – Фазовые отношения в системе CaO–V₂O₃ [30]

Ca₃V₂O₆. Тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$, (ICSD–1894). Кристаллическая структура состоит из изолированных треугольников VO₃. Соединение обнаружено в природе в виде минерала такедаита [31].

Ca₂V₂O₅. Моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, (ICSD–66516). Структура состоит из изолированных диборатных групп [V₂O₅] (два треугольника), связанных между собой полиэдрами Ca(1)O₇ и Ca(2)O₆ [32]. Данный борат обнаружен в природе в виде минерала двух политипов, которые описываются в моноклинной сингонии (шимзакиит-4М), пр. гр. $P2_1/c$ и ромбической сингонии (шимзакиит-4O), пр. гр. $P2_12_12_1$ [33].

CaB_2O_4 имеет четыре полиморфные модификации, две из которых получены при повышенном давлении. С увеличением давления увеличивается число тетраэдров по отношению к числу треугольников. Структура модификации CaB_2O_4 (I) [34] описывается в ромбической сингонии, пр. гр. $Pnca$ (ICSD–62430). Структуру формируют цепи из треугольников. Модификация CaB_2O_4 (II) описывается в ромбической сингонии, пр. гр. $Pccn$ (ICSD–20097). Структуру формируют цепи из триборатных колец, образованных конденсацией треугольника и двух тетраэдров. Данная фаза обнаружена в природе – минерал кальциоборит [35]. Структуры фаз высокого давления (III) и (IV) синтезированы при 900 °С и давлении 20 и 30 кбар соответственно. Структура CaB_2O_4 (III) имеет ромбическую сингонию, пр. гр. $Pna2_1$ (ICSD–23240). Основу структуры составляет каркас из треугольников и тетраэдров: пентаборатная группа и одиночный треугольник, присоединенный к тетраэдру кольца, соединяясь по вершинам, конденсируются в каркас [36]. Модификация CaB_2O_4 (IV) описывается в кубической сингонии, пр. гр. $Pa-3$ (ICSD–23241). В структуре данной фазы триборатные кольца образуют еще более конденсированный каркас, сформированный только тетраэдрами [37].

CaB_4O_7 имеет две полиморфные модификации, одна из которых (β) получена в условиях экстремальных температур и давлений. α - CaB_4O_7 описывается в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$ (ICSD–200081). Кристаллическая структура характеризуется борокислородным полианионом, состоящим из четырех кристаллографически независимых треугольников BO_3 и четырех тетраэдров BO_4 , которые соединяясь по вершинам образуют каркас [38]. Независимая часть полианиона – тетраборатная группа, триборатная группа и тетраэдр. β - CaB_4O_7 описывается в ромбической сингонии, пр. гр. $Pmn2_1$ (ICSD–412710). Данная модификация получена при давлении 7.7 ГПа и температуре 1100 °С. Структура состоит из каркаса тетраэдров BO_4 , соединенных по общим вершинам, построенных из четырех- и шестичленных колец. Один из четырех кристаллографически независимых атома кислорода O_1 соединяет три тетраэдра BO_4 , в то время как O_2 , O_3 и O_4 связывают два тетраэдра BO_4 [39].

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$. Моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/b$ (ICSD–23032). Борокислородный анион в структуре представляет собой трехмерный каркас из связанных по вершинам тетраэдров BO_4 и треугольников BO_3 . В каркасе выделяется повторяющийся полиборатный анион $[\text{B}_6\text{O}_{11}]^{4-}$, состоящий из четырех последовательно сочлененных BO_4 -тетраэдров и двух замыкающих их BO_3 -треугольников. При этом образуются два связанных общим тетраэдром борокислородных кольца, примыкающий к ним четвертый тетраэдр в образовании колец не участвует. Оба кристаллографически независимых атома кальция находятся внутри восьмивершинников. Цепочки из Ca_2 полиэдров, сочленяясь с объединенными через общее ребро парами Ca_1 -полиэдров, образуют трехмерный каркас многогранников [40].

$\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ (ISCD–161320) моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$. В структуре шесть независимых атомов бора: четыре в треугольной и два в тетраэдрической координации. Они образуют два полианиона – независимые триборатные группы, которые соединяясь вершинами, конденсируются в каркас [41].

1.2.2 Двойная система CaO–SiO₂

Система CaO–SiO₂ является одной из первых тугоплавких изученных бинарных систем. Ориентировочные представления о фазовых равновесиях в системе были описаны в 1903 [42]. Впервые относительно подробно она была изучена в 1906 году [43] и позже уточнялась во многих работах. Данная система имеет большое значение для определения фазового состава огнеупоров, цементов и других важных материалов.

Одна из последних фазовых диаграмм системы CaO–SiO₂ [44] приведена на рисунке 1.3. В данной системе образуется 4 силиката кальция: Ca₃SiO₅, Ca₂SiO₄, Ca₃Si₂O₇ и CaSiO₃.

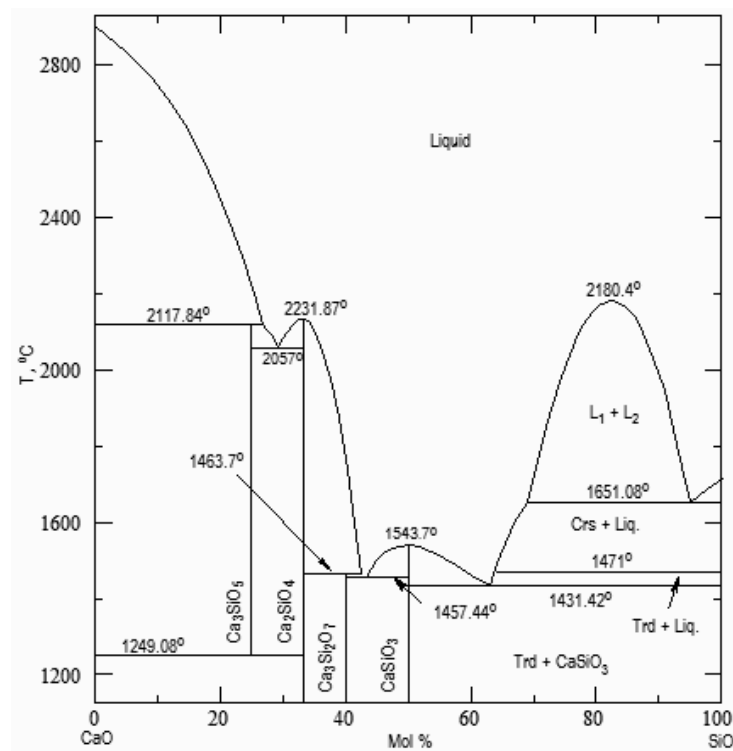


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма системы CaO–SiO₂ [44]

Трехкальциевый силикат Ca₃SiO₅ стабилен выше 1250 °С, но легко сохраняется и ниже этой температуры, особенно в присутствии примесей в твердом растворе. Соединение плавится инконгруэнтно при 2150 °С с образованием 2 масс. % CaO (твердого) и 98 масс. % расплава.

По структурным данным трехкальциевый силикат имеет четыре полиморфные модификации: гексагональную $P6_3/mmc$ (81099-ICSD), тригональную $R3m$ (22501-ICSD), моноклинную Cm (81100-ICSD) и триклинную $P-1$ (4331-ICSD).

Все переходы Ca_3SiO_5 близки к превращениям, обусловленным смещениями в кристаллической решетке. Это соединение имеет небольшую область стабильности с избытком CaO примерно до 1.3 масс. % по сравнению с формульным составом. Трехкальциевый силикат образует твердые растворы с Al_2O_3 и оксидами щелочных металлов, называемые алитом – важнейшим компонентом портландцементного клинкера, содержание которого достигает 60 масс. %. Алитовые цементы быстро твердеют и дают с наполнителем бетон, но коррозионная устойчивость такого бетона к солевым растворам меньше, чем бетонов из цементов на основе белита (твердые растворы на основе Ca_2SiO_4). В природе трехкальциевый силикат найден лишь в виде единичных кристаллов – минерал хатрурит [45].

Ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 плавится конгруэнтно при 2130 °С, имеет шесть полиморфных модификаций. β - Ca_2SiO_4 обладает хорошими вяжущими свойствами, но сохраняется при охлаждении лишь в присутствии примесей, образующих в нем твердые растворы. Моноклинный переход β - Ca_2SiO_4 в γ - Ca_2SiO_4 происходит с большим увеличением объема. Это приводит к рассыпанию материала и потере вяжущих свойств. Переходы в пределах α -форм – типа смещения, а $\gamma \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \gamma$ – реконструктивные. Примеси, входящие в твердый раствор Ca_2SiO_4 (например, щелочи, Cr, Al), сильно изменяют как температуру, так и скорость фазовых переходов.

При реакции в твердой фазе CaO и SiO_2 дикальциевый силикат является первичным продуктом. В природе встречается очень редко β -форма – минерал ларнит и γ -форма – минерал шеннонит. Дикальциевый силикат, кроме портландцемента, является важным компонентом доменных и сталеплавильных шлаков, периклазовых и особенно доломитовых огнеупоров [45].

Силикат Ca_2SiO_4 образует ряд твердых растворов с боратами кальция. Полиморфный переход от α - и β - Ca_2SiO_4 происходит при температуре 1420 °С. Ca_2SiO_4 кристаллизуется из расплава, округлые зерна появляются в стекле, что затрудняет его определение.

По данным [46] силикат стехиометрии 3:2 ($Ca_3Si_2O_7$) в качестве первичной фазы кристаллизуется в очень узкой области. Оно образуется только из расплава, содержащего избыток B_2O_3 не менее 2 %. При этом он существует в двух модификациях: ромбический (пр. гр. $I2cm$) [47], структура которого состоит из изолированных тетраэдров, и моноклинный (пр. гр. $P2_1/a$) [48], в структуре которого изолированные группировки состоят из двух тетраэдров. Пиросиликат кальция $Ca_3Si_2O_7$ известен как редкий минерал килхоанит (ромбическая сингония), при нагревании до 954 °С переходит необратимо в моноклинную форму – ранкинит, который

плавится инконгруэнтно при 1464 °С с образованием 3 масс. % Ca_2SiO_4 и 62 масс. % расплава. Вяжущими свойствами это соединение не обладает. Встречается в основных доменных шлаках.

Метасиликат кальция CaSiO_3 при нормальном давлении известен в виде двух модификаций: волластонита и псевдоволластонита. Волластонит построен из цепочек, сложенных тетраэдрами SiO_4 (пр. гр. $P2_1/a$) [49], а псевдоволластонит – образует островные структуры, состоящие из трехчленных колец (пр. гр. $C2/c$) [50]. Волластонит – триклинный, при нагревании до 1125 °С практически необратимо переходит в псевдоволластонит, также триклинный, переход сопровождается увеличением объема всего на 0.4 %. Псевдоволластонит плавится конгруэнтно при 1544 °С.

1.2.3 Тройная система $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Тройная система $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ впервые изучалась в работе [46]. По мнению авторов, в системе вдоль разреза $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ существует одно стабильное соединение со стехиометрией $5\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рисунок 1.4).

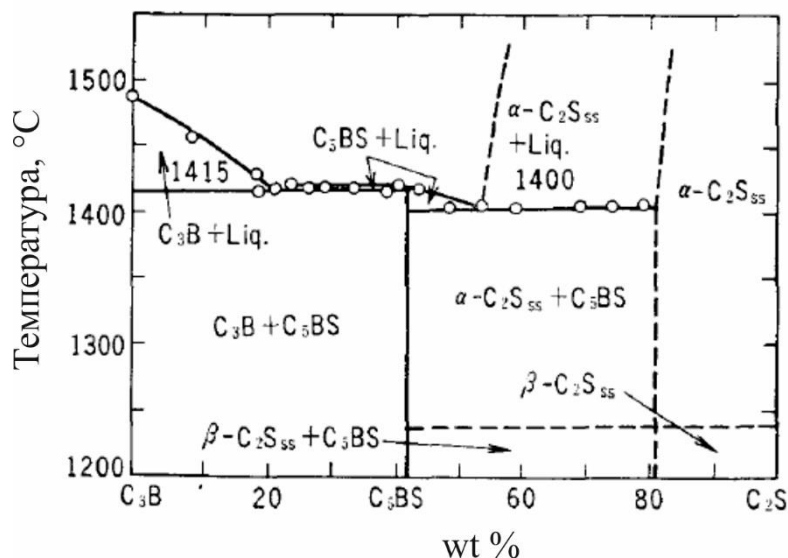


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ [51]

Это соединение плавится конгруэнтно при температуре 1419 °С. Оптические свойства: двуосный отрицательный кристалл $\alpha = 1.666 \pm 0.003$, $\beta = 1.682 \pm 0.003$, $\gamma = 1.690 \pm 0.003$. Часто образуются полисинтетические двойники. Из-за двойникования, углы оптических осей могут незначительно варьировать. Обычно, данное соединение образует округлые зерна без огранки. $\text{Ca}_5\text{B}_2\text{SiO}_{10}$ образует двойную систему с $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и Ca_2SiO_4 . Кристаллическая структура данного соединения не была определена.

Позже, в [51] обнаружили в этой системе новое соединение, которое полностью отличалось от $5\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рисунок 1.5). Оно было получено путем закалки или медленного охлаждения от 1440°C . Приблизительный состав данной фазы $66.57\% \text{CaO}$, $25.88\% \text{SiO}_2$ и $7.55\% \text{B}_2\text{O}_3$, стехиометрический состав $11\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$. По данным авторов, соединение имеет две стабильные формы – низко- и высокотемпературные с параметрами решетки $a = 10.65, b = 55.43, c = 6.89 \text{ \AA}$ и $a = 31.96, b = 55.20, c = 6.83 \text{ \AA}$ соответственно.

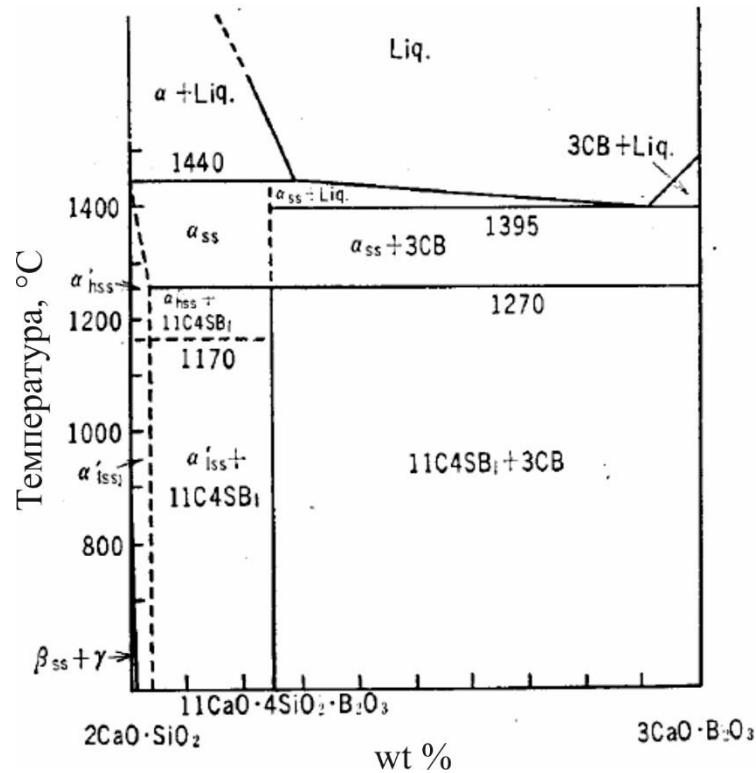


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ [51]

Позже, исследования подтвердили существование соединения $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ [52], однако порошковые данные сильно отличались от тех, которые были предложены ранее. Были выявлены две полиморфные модификации: α -модификация была проиндцирована по данным монокристалльной съемки (качество кристалла не позволило расшифровать структуру, но были получены параметры ромбической элементарной ячейки), а β -модификация с помощью электронной дифракции. По данным авторов переход между α - и β -модификациями происходит при температуре $1265 \pm 7^\circ\text{C}$. Твердый раствор, предполагаемый другими авторами ранее, между $\text{Ca}_5\text{B}_2\text{SiO}_{10}$ и Ca_2SiO_4 не был обнаружен [52].

Также известно еще одно новое тройное соединение стехиометрического состава $3\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Предположение о новой неизвестной фазе боросиликата впервые было сделано при изучении замещения алюминий на бор в минерале гелените $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ [53]. Авторы отметили

наличие неизвестного соединения, которое обозначили как «X-фазу», расположенную в обогащенной бором области псевдобинарной диаграммы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$.

В работе [54] был впервые определен состав и при температуре 650 °С расшифрована структура «X-фазы», т.е. тройного соединения $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Для получения чистой X-фазы оптимальное содержание бора определено как 22 % мол. В связи с этим, авторы предложили следующий состав: $\text{CaSi}_{10.33}\text{B}_{0.75}\text{O}_{2.79}$. Это новое соединение находится на соединительной линии между фазами CaSiO_3 и $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ на тройной диаграмме $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рисунок 1.6).

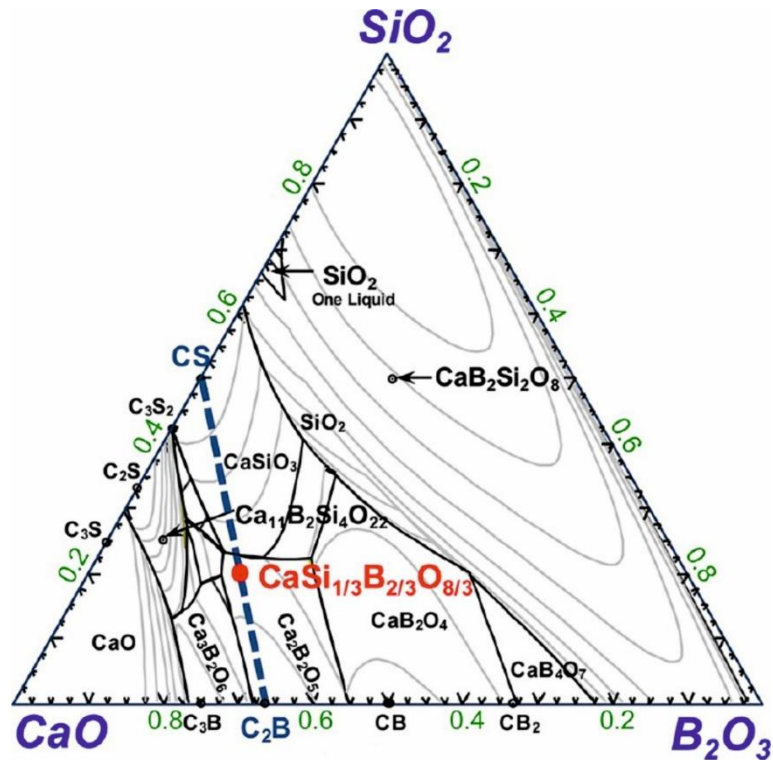


Рисунок 1.6 – Положение $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ на тройной диаграмме $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [54].

По данным авторов соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $Pna2_1$) и структурно подобно стронциевому боросиликату $\text{Sr}_3\text{SiB}_2\text{O}_8$ [55]. Данный боросиликат состоит из конечных псевдоцепей, образованных тетраэдрами SiO_4 и треугольниками BO_3 , вытянутых вдоль направления [001] (рисунок 1.7). Параметры ромбической ячейки при 650 °С: $a = 12.1052(4)$, $b = 5.2676(1)$, $c = 3.7132(1)$ Å и $V = 236.71(1)$ Å³. Для определения структуры использовали высокотемпературную нейтронографию, синхротронную порошковую дифракцию и дифракцию электронов. Положение атомов и упорядочение Si/B описано на основе данных ядерного магнитного резонанса.

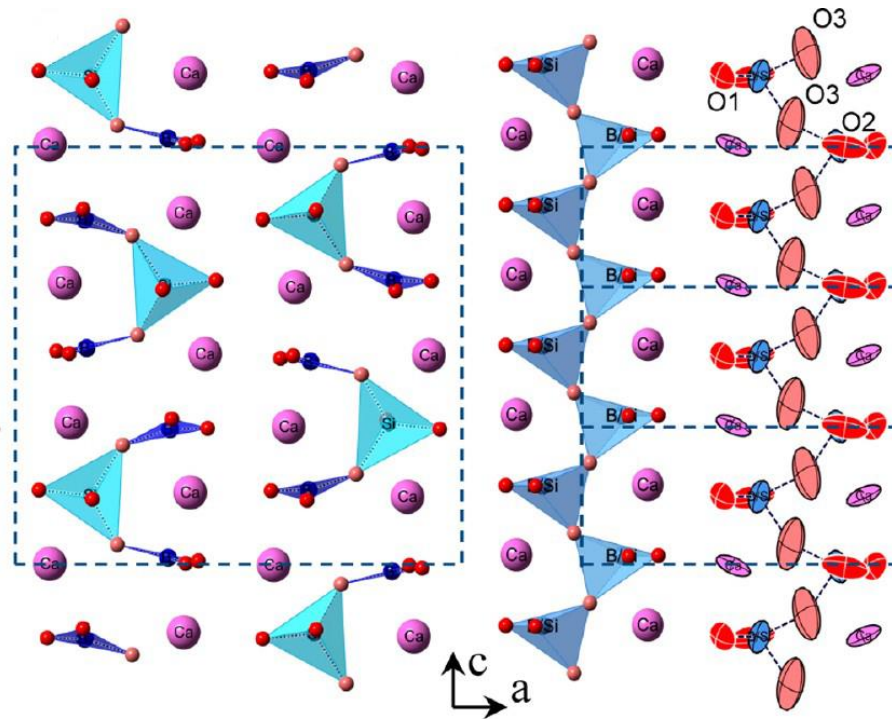


Рисунок 1.7 – Кристаллическая структура $\text{Ca}_3\text{SiB}_2\text{O}_8$ [54].

При комнатной температуре были обнаружены слабые сверхструктурные рефлексы. На рисунке 1.8 можно видеть постепенное исчезновение дополнительных отражений с увеличением температуры, присутствующих при комнатной температуре и связанных со сверхструктурой по направлению $[001]$.

Это наблюдение согласуется с отсутствием сверхструктурных рефлексов при высоких температурах на синхротронной и нейтронографической картинах. Это свидетельствует о том, что локальное упорядочение структуры $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ наблюдается только при низкой температуре. Медленный переход от сверхструктуры к разупорядоченной структуре является обратимым, так как после охлаждения образца до комнатной температуры сверхструктурные пики снова появляются на дифракционной картине.

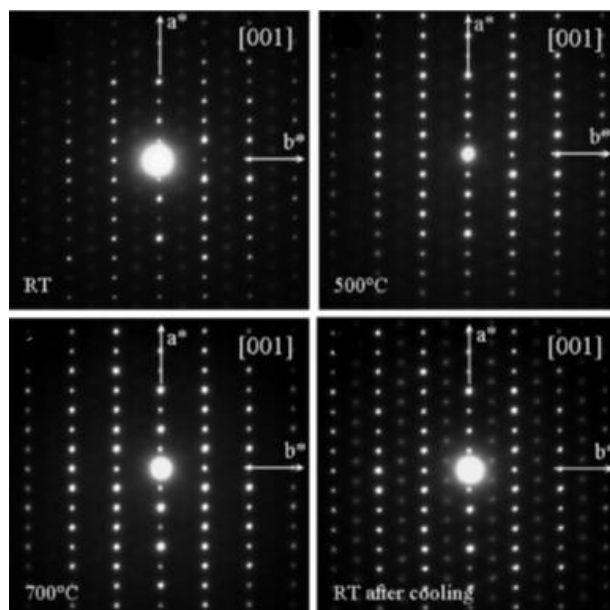


Рисунок 1.8 – Электронные дифракционные картины (по направлению [001]) в $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ образца при (а) комнатной температуре, (б) при 500°C , (в) при 700°C , и (г) после охлаждения до комнатной температуры [54].

Природные боросиликаты кальция. В системе $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ известны два природных боросиликата – данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$.

Боросиликат **данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$** кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma* [56]. Кристаллическая структура данбурита содержит каркас с общей формулой $[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$, образованный тетраэдрами BO_4 и SiO_4 (рисунок 1.9). Катионы щелочноземельных металлов располагаются в крупных каналах каркаса, ограниченных восьмерными кольцами. Всего каркас содержит четверные, шестерные и восьмерные кольца, состоящие из кремнекислородных и борокислородных тетраэдров.

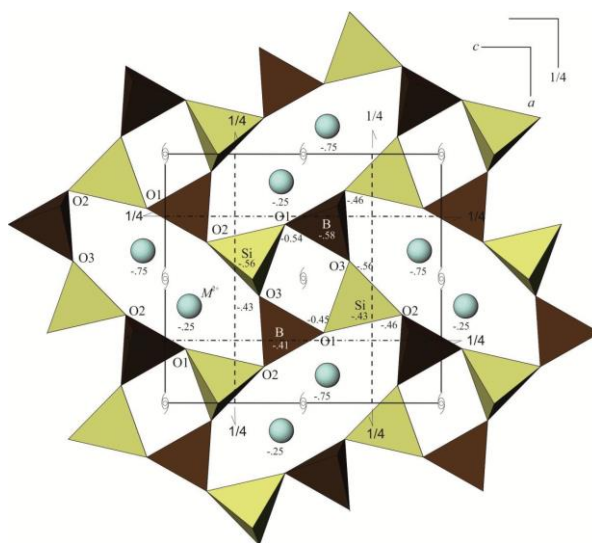


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (рисунок из работы [57])

Боросиликат **окаямалит** $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ описывается в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P\bar{4}2_1m$ и имеет слоистую структуру [58]. Слои состоят из пятерных колец (3 тетраэдра BO_4 и 2 тетраэдра SiO_4), причем кремнекислородные тетраэдры не имеют концевых атомов кислорода, тогда как борокислородные тетраэдры имеют свободную (неподеленную внутри слоя) вершину (O_2) (рисунок 1.10).

В работе [59] обнаружен и исследован обратимый полиморфный переход в окаямалите $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ и определена кристаллическая структура высокотемпературной модификации методом Ритвельда. При нагревании окаямалита выше 550°C происходит обратимый полиморфный переход с понижением симметрии от тетрагональной (пр. гр. $P\bar{4}2_1m$) до ромбической (пр. гр. $P2_12_12$). При полиморфном переходе мотив структуры не меняется, однако, с повышением температуры одна из позиций кислорода расщепляется на две симметрично неэквивалентные, что связано с понижением симметрии.

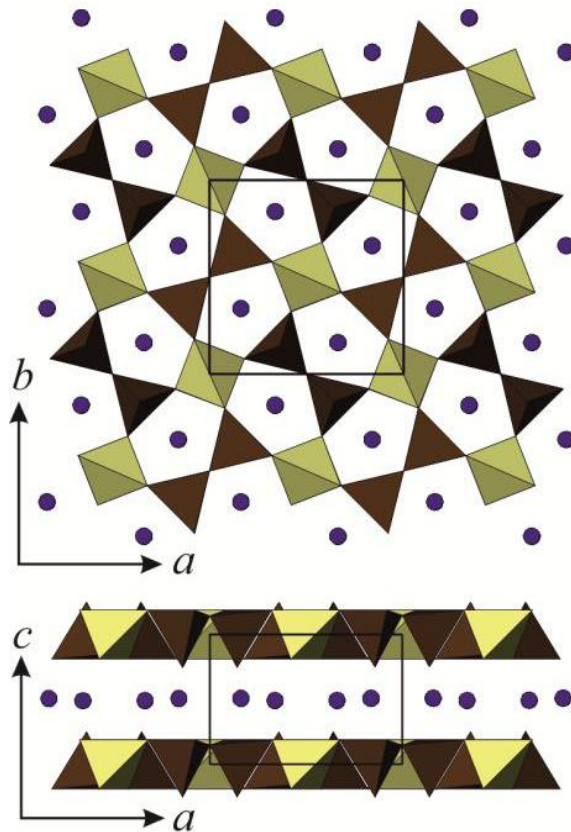


Рисунок 1.10 – Кристаллическая структура окаямалита $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (рисунок из работы [59])

1.3 Кристаллохимия и фазовые отношения в системе SrO–B₂O₃–SiO₂

1.3.1 Двойная система SrO–B₂O₃

Данная двойная система является одной из основных стеклообразующих систем, и вследствие этого хорошо изучена. Фазовая диаграмма двойной системы SrO–B₂O₃ приведена на рисунке 1.11. В настоящее время в системе известно 6 соединений следующих стехиометрий: 1:4 Sr₂B₁₆O₂₆ (173580-ICSD), 1:2 SrB₄O₇ (две модификации: *Pmn*2₁ – 27404-ICSD, *P3* – 248147-ICSD), 4:7 Sr₄B₁₄O₂₅ (250446-ICSD), 1:1 SrB₂O₄ (203226-ICSD), 2:1 Sr₂B₂O₅ (24454-ICSD), 3:1 Sr₃B₂O₆ (93395-ICSD). Также известно еще одно соединение стехиометрии 1:3 (SrB₆O₁₀) [60], которое имеет верхний предел стабильности при температуре 890 °С, выше которой оно разлагается перетектически на SrB₄O₇ и жидкую фазу, но структура его не определена.

Определены эвтектические точки данной системы, которые находятся между Sr₂B₂O₅ и SrB₂O₄ при содержании 38 мол. % B₂O₃ – 1062 ± 20 °С, и между SrB₂O₄ и SrB₄O₇ при содержании 62 мол. % B₂O₃ – 971 ± 20 °С.

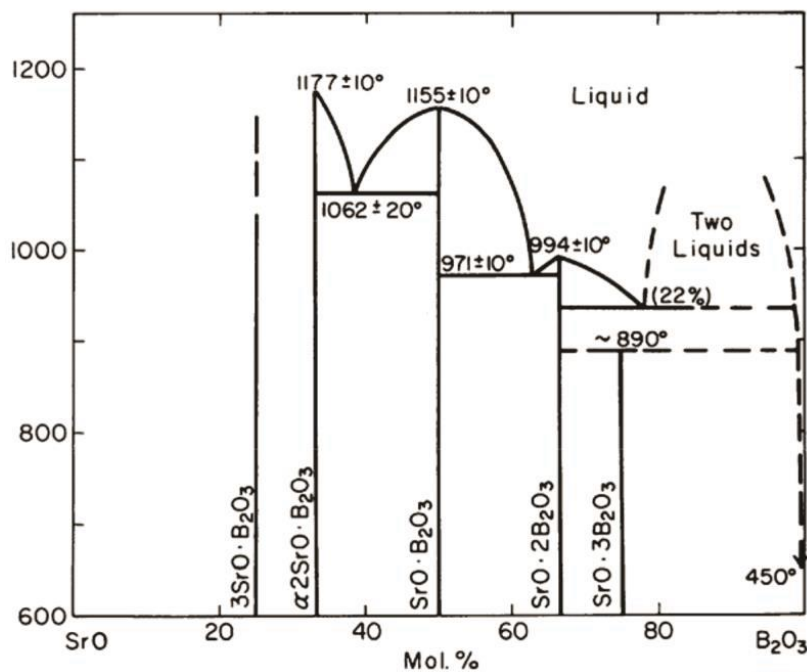


Рисунок 1.11 – Двойная система SrO–B₂O₃ [61]

Sr₃B₂O₆. Тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}cH$. Кристаллическая структура состоит из изолированных треугольников BO₃, расположенных перпендикулярно оси *c*.

Sr₂B₂O₅. По данным авторов [61], выполнившим термический анализ Sr₂B₂O₅, у этого соединения существует четыре полиморфные модификации γ-, β-, α'- и α-Sr₂B₂O₅.

Низкотемпературная модификация γ - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$. Структура состоит из изолированных диборатных групп $[\text{B}_2\text{O}_5]$ (два треугольника), связанных между собой полиэдрами $\text{Sr}(1)\text{O}_7$ и $\text{Sr}(2)\text{O}_6$ [62]. Эти два полиэдра, соединяясь четырьмя ребрами O–O, формирует двойные цепочки вдоль оси a . Соединяясь через кислород O(4), цепочки формируют слои, параллельные плоскости ac . Димеры B_2O_5 связывают вместе смежные двойные цепочки и слои. При температуре 292 °C осуществляется переход в β - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Данный полиморф имеет шестикратную сверхструктуру, кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$ [63]. В узком температурном интервале 364 – 378 °C существует промежуточная фаза α' - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, структура которой не определена. Вероятно, данная фаза является несоразмерно модулированной. Выше температуры 378 °C существует фаза α - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, которая кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$. Пироборатные группы разупорядочены по двум направлениям [63].

SrB_2O_4 . Ромбическая сингония, $Pbcn$. Структура содержит одномерные цепи из связанных по вершинам борокислородных треугольников BO_3 , приблизительно параллельных плоскости b . Между цепями располагаются атомы стронция, которые связывают цепи между собой, формируя полиэдры SrO_8 [64].

SrB_4O_7 . Ромбическая сингония, пр. гр. $Pmn2_1$. Борокислородный полианион состоит из тетраэдров BO_4 . Триборатные группы, соединенные через кислород в тройной координации, формируют двойные цепи. Цепи, соединяясь через вершины, образуют плотные слои. За счет оставшейся связи в тетраэдре слои формируют трехмерный каркас [65].

β - SrB_4O_7 . Тригональная сингония, пр. гр. $P3$. Триборатные группы состоят из двух треугольников и одного тетраэдра. Борокислородные тетраэдры, соединяясь через общие вершины, формируют цепочки вдоль оси c . Цепочки, объединяясь через два борокислородных треугольника, образуют каркас с полостями туннельного типа, которые заполняются атомами Sr. Сами атомы Sr координированы шестью кислородами [66].

$\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ Ромбическая сингония, пр. гр. $Cmc2_1$. Боратный анион представляет собой трехмерный каркас, состоящий из боратных групп двух типов: тройных колец и треугольника BO_3 . В каркасе можно выделить слои, образованные 14-членными циклами из борокислородных тетраэдров и треугольников, упакованными внутри слоя. Атомы стронция расположены на зеркальных плоскостях симметрии между этими слоями. Соединение метастабильно, при длительном хранении распадается на ди- и метаборат стронция [67].

$\text{SrB}_8\text{O}_{13}$. Моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$. Впервые структура данного бората была определена в работе [68]. Авторы описали его каркасную структуру как состоящую из трех триборатных колец $[\text{B}_3\text{O}_5]^{5-}$, каждое из которых составлено двумя треугольниками и тетраэдром;

одной пентаборатной группы $[B_5O_8]^{5-}$ и двумя одиночными треугольниками BO_3 . Позже сведения о топологии данной структуры были рассмотрены в работе [69].

При описании структуры, авторы работы [68] не определили, что триборатная группа и два одиночных треугольника, упомянутые ими, на самом деле слагают пентаборатную группу. В работе [70] при использовании координат атомов, приведенных в [68], описана структура как состоящая из двух взаимопроникающих каркасов, каждый из которых слагают две триборатные группы $[B_3O_5]^{5-}$ и две пентаборатные группы $[B_5O_8]^{5-}$ в независимой части. Каждая из двух пентаборатных групп связана через мостиковые кислороды с четырьмя триборатными кольцами, и каждое триборатное кольцо связано с четырьмя пентаборатными группами, соответственно. Независимая часть ячейки, связываясь через мостиковые атомы кислорода три- и пентаборатных групп, формирует каркас. Симметрия такого каркаса $P2_1$, ниже, чем симметрия всей кристаллической структуры ($P2_1/c$). Взаимопроникновение двух каркасов осуществляется за счет инверсии. Следовательно, боратный анион представлен двумя взаимопроникающими каркасами, состоящими из четырех пентаборатных и четырех триборатных групп на элементарную ячейку.

1.3.2 Двойная система SrO–SiO₂

Диаграмма двойной системы SrO–SiO₂ впервые была предложена в работе [71], а позже уточнена в [72]. Система содержит три бинарных соединения: SrSiO₃, Sr₃SiO₅ и Sr₂SiO₄ (две полиморфных модификации). При нормальных условиях в данной системе представлены лишь силикаты с изолированными тетраэдрами и изолированными трехчленными кольцами.

Система содержит 4 эвтектики: (1) между SiO₂ и SrSiO₃ при 63 мол. % SiO₂ – 1358 °C, (2) между SrSiO₃ и Sr₂SiO₄ при 48 мол. % SiO₂ – 1545 °C, (3) между Sr₂SiO₄ и Sr₃SiO₅ при 27 мол. % SiO₂ – 2150 ± 15 °C, и (4) между SrSiO₅ и SrO при 23 мол. % SiO₂ – 2080 ± 15 °C. Система имеет область ограниченной смесимости жидкостей при содержании 80 – 98 мол. % SiO₂.

Также известно о существовании четырех фаз высоких давлений – три полиморфа SrSiO₃: триклинный, пр. гр. $P1$ - [73] и два моноклинных, пр. гр. $C2/c$ [74] и пр. гр. $P2_1/c$ [73], структуры которых, как и структуры фаз нормальных давлений, состоят из изолированных трехчленных колец, образованных тетраэдрами SiO₄; а также ромбический силикат SrSi₂O₅ (пр. гр. $Cmca$ [75], структура которого является слоистой и, помимо кремнекислородных тетраэдров, содержит также кремний в шестерной координации.

1.3.3 Тройная система SrO–B₂O₃–SiO₂

Фазовые равновесия в системе SrO–B₂O₃–SiO₂ подробно изучались в работе [60]. В результате была построена триангуляция при температуре ниже солидуса и получены 11

треугольников сосуществующих фаз. В системе было обнаружено два соединения $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Известна также кристаллическая структура $\text{Sr}_4\text{B}_2\text{SiO}_9$ [76] со стехиометрией 4:1:1, которая близка структуре $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$.

В работе [77] была уточнена область стеклообразования данной тройной системы, лежащая между разрезами 50 мол. % SrO и 30 мол. % SrO. Обнаружена вторая узкая область стеклообразования при содержании 60–70 мол. % SrO. Кроме того, была определена температура конгруэнтного плавления $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, равная 1180 ± 10 °C. На основе соединения $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ обнаружен ряд твердых растворов $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$, пределы изоморфной смесимости определены в [78], в работе [79] определена кристаллическая структура, которая оказалась несоразмерно-модулированной.

$\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Структура $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ определена в [80]. Кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*. Соединение было обнаружено в природе – минерал пековит [81]. Это каркасный боросиликат, структура образована тетраэдрами BO_4 и SiO_4 , которые, чередуясь друг с другом (в отсутствие соединений тетраэдров Si–Si или B–B через вершины), образуют четверные, шестерные и восьмерные кольца. Изоструктурен боросиликату кальция $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (данбурит) (рисунок 1.9).

$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Кристаллическая структура $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ определена в [55]. Боросиликатный анион представлен на рисунке 1.12. Основной структуры являются боросиликатные псевдоцепочки, вытянутые вдоль оси *b*. Структура состоит из полиэдров (Si, B) – O, а атомы Sr расположены между цепями, образуя связь между ними. В структуре этого боросиликата треугольники BO_3 и тетраэдры SiO_4 разупорядочены. Соединение при комнатной температуре метастабильно и образуется лишь выше 900 °C. Близкий ему боросиликат $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [54] имеет аналогичную структуру. Структура $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ во многом подобна структуре бората $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [31], структура которого образована изолированными диборатными группами B_2O_5 . В работе [78] были получены твердые растворы в ряду $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ – $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и изучено фазообразование, плавление и область несмесимости этих твердых растворов.

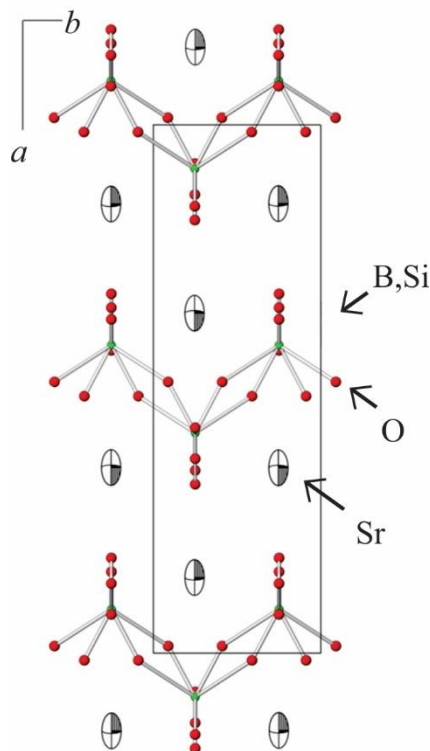


Рисунок 1.12 – Кристаллическая структура $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [55].

Твердые растворы на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. В работе [78] были изучены условия образования твердых растворов на основе соединения $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и установлены пределы смесимости.

Разрыв смесимости в ряду твердых растворов наблюдается в области близкой к $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, то есть коэффициент x в формуле $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$, предложенной авторами, изменяется приблизительно до 0.9. Были синтезированы образцы с содержанием SiO_2 , равным 1.25, 2.5, 3.75 мол. % для уточнения границы смесимости. Анализ дифрактограмм показал, что в интервале составов содержанием SiO_2 , равным 0–3.125 мол. % наблюдаются только пики $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, интервал 3.125–4.38 мол. % является гетерогенным, а начиная с содержания SiO_2 , равного 4.38 мол. % ($x=0.86$) кристаллизуются гомогенные твердые растворы.

Все твердые растворы образуются методом кристаллизации из расплава только после многоступенчатого твердофазного синтеза. Образцы, подвергавшиеся плавлению сразу после предварительного обжига, помимо самого твердого раствора содержали примесные фазы: $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, SrSiO_3 и Sr_2SiO_4 . Параметры решетки твердых растворов отклоняются от зависимости, полученной от гомогенных твердых растворов.

Несоразмерно-модулированная структура и термическое расширение твердых растворов на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. В работе [79] была уточнена кристаллическая структура приведенных выше твердых растворов в псевдобинарном разрезе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ – $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Авторами предложена новая формула твердых растворов: $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. При уточнении их структур

была обнаружена неоднозначная дифракционная картина. Помимо основных брэгговских рефлексов наблюдались сателлиты, т.е. дополнительные рефлексы с меньшей интенсивностью (рисунок 1.13).

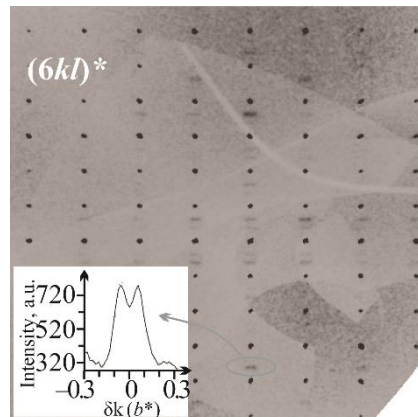


Рисунок 1.13 – Сечение реконструированного обратного пространства кристалла твердого раствора $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.78$, содержащее рефлексы hkl с индексами $h = 6$ [79].

Структура является несоразмерно-модулированной и может быть описана в (3+2)-мерном пространстве ромбической сингонии с суперпространственной группой симметрии $Pnma$ $(0\beta\gamma)000(0\beta\gamma)000$. Модуляция структуры главным образом проявляется в том, что боросиликатные полиэдры имеют разные ориентировки. Кристаллическая структура образована группами B_2O_5 и B_2SiO_8 . Различная ориентировка этих групп может приводить к напряжениям структуры и ее модуляции.

В работе также была проанализирована альтернативная модель описания кристаллической структуры твердого раствора в (3+1)-мерном пространстве. Для такого описания структуры можно было бы использовать сверхструктурную элементарную ячейку размером $a \times 25b \times 8c$, но в связи с этим, возникли бы трудности из-за очень большого числа уточняемых параметров, также выявлено, что часть атомов в структуре подвержена модуляции смещения, в то время как остальные – модуляции заселенности.

Основой структуры являются разупорядоченные боросиликатные псевдоцепочки, вытянутые вдоль оси b . Пространственные группы крайних членов ряда $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($Pnma$) и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($P2_1/a$) соотносятся как группа-подгруппа. Структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0.28, 0.53, 0.78$) подобна структуре $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. По всей видимости, в работе [79] описан первый пример боросиликатов, обладающих несоразмерно-модулированной структурой.

1.4 Термическое расширение боратов и боросиликатов стронция

1.4.1 Термическое расширение боратов стронция

В работе [70] изучено термическое поведение четырех боратов стронция $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$, SrB_2O_4 , SrB_4O_7 , $\text{SrB}_8\text{O}_{13}$, рассчитаны главные значения тензора термического расширения и рассмотрены зависимости объемного термического расширения, температуры плавления и структурной сложности от содержания B_2O_3 , а также температуры плавления от структурной сложности. В работе [63] впервые определены кристаллические структуры двух полиморфных модификаций $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, изучено термическое поведение и рассчитаны главные значения тензора термического расширения для четырех полиморфных модификаций.

$\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ (0D). (ICSD–93395). Кристаллическая структура состоит из изолированных треугольников BO_3 , расположенных перпендикулярно оси c (рисунок 1.14 а, б). Максимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси c и составляет $\alpha_c = 37 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а минимальное – в плоскости (001) $\alpha_a = \alpha_b = 5.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

SrB_2O_4 (1D). (ICSD–203226). Структура содержит гофрированные цепочки из связанных по вершинам борокислородных треугольников BO_3 , приблизительно параллельных плоскости (001) (рисунок 1.14 в, г). Очевидная анизотропия термического расширения выражается в следующих коэффициентах: $\alpha_a = 4.0$, $\alpha_b = 3.9$, $\alpha_c = 33 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Такое термическое расширение согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов, изложенными в [17, 82, 83]. Важно отметить тот факт, что при сопоставлении термического расширения $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ и SrB_2O_4 размерность боратного полианиона не сказывается на анизотропии термического расширения.

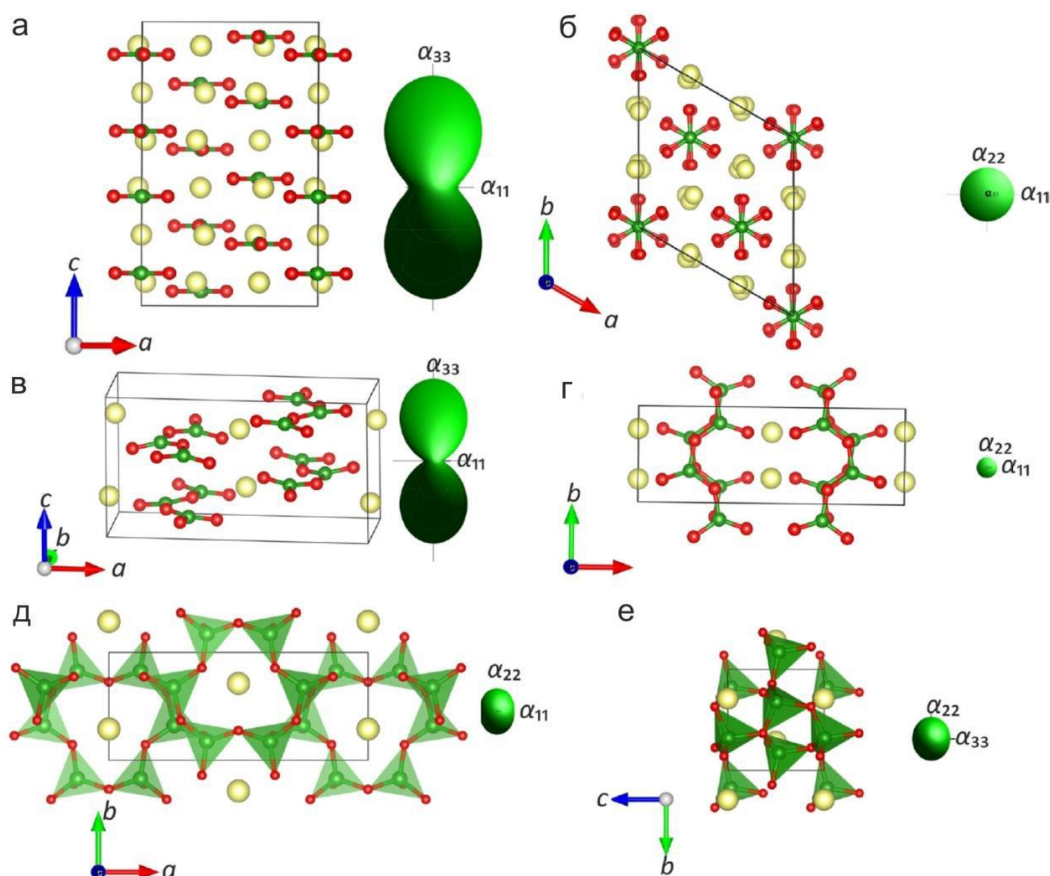


Рисунок 1.14 – Кристаллические структуры боратов стронция $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ (а, б), SrB_2O_4 (в, г), SrB_4O_7 (д, е) в сопоставлении с фигурами тензора термического расширения [70].

SrB_4O_7 (3D). (ICSD–27404). Данный борат, единственный из рассмотренных боратов стронция, проявляет близкое к изотропному термическое расширение ($\alpha_{11} = 7.0(2)$, $\alpha_{22} = 9.3(3)$, $\alpha_{33} = 8.1(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), что обусловлено его кристаллическим строением. Его полианион состоит только из борокислородных тетраэдров BO_4 (рисунок 1.14 д,е). Коэффициенты термического расширения для низкотемпературной области были вычислены в работе [84]; для исследованной области 160–240 К коэффициенты равняются $\alpha_{11} = 5.8(3)$, $\alpha_{22} = 6.2(2)$, $\alpha_{33} = 4.7(1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что согласуется с данными [70] для высокотемпературной области 25–850 °С.

$\text{SrB}_8\text{O}_{13}$ (3D). (ICSD–173580). Структуру составляют два взаимопроникающих каркаса, каждый из которых слагают две триборатные группы $[\text{B}_3\text{O}_5]^{5-}$ и две пентаборатные группы $[\text{B}_5\text{O}_8]^{5-}$ в независимой части. Направление максимального термического расширения практически совпадает с кристаллографической осью c .

Существуют разные пути к пониманию анизотропии термического расширения. (1) С точки зрения прочности связей объяснение максимального термического расширения вдоль оси c затруднено присутствием в структуре как треугольных, так и тетраэдрических борокислородных радикалов. (2) В случае сдвиговых деформаций, как указано в работе [83], структура должна расширяться вдоль одной из диагоналей параллелограмма ac , и не должна проявлять

максимального расширения вдоль оси c . (3) Также возможен другой выбор угла моноклинности: β' – угол между диагоналями параллелограмма ac . При комнатной температуре (25 °C) угол между новыми осями c' и a' составляет 61.35 °, а при 740 °C – 60.84 °, т.е. $\Delta\beta' = -0.51^\circ$ в температурном диапазоне 715 °C. Соответственно с увеличением этого угла, параметр c возрастает. Коэффициенты термического расширения вычислены в работе [70]; при 300 °C коэффициенты равняются $\alpha_{11} = 20(1)$, $\alpha_{22} = 9.6(1)$, $\alpha_{33} = 5.6(1) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

1.4.2 Термическое расширение $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и твердых растворов на его основе

Термическое поведение соединения $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ было изучено в работе [55] методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции в диапазоне температур 20–900 °C. Образцы были получены методом твердофазного синтеза при температуре 1100 и 1200 °C. В обоих образцах наблюдались одинаковые изменения при температурах. На рисунке 1.15 представлен вид сверху рентгенограмм при различных температурах для образца, полученного при 1200 °C. При повышении температуры до 770 °C появляются несколько отражений, которые соответствуют SrSiO_3 , что указывает на начало разложения $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$.

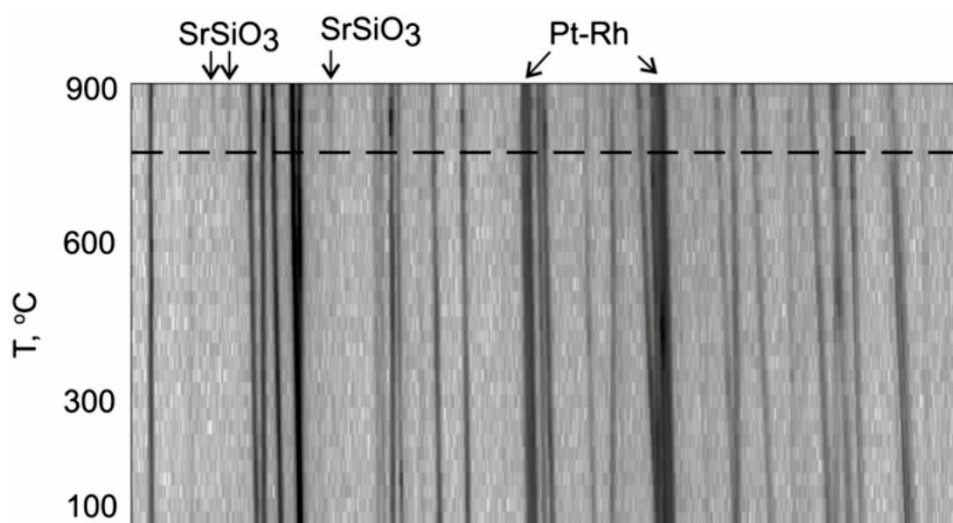


Рисунок 1.15 – 2D вид рентгенограмм $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [55]

По результатам терморентгенографического эксперимента были вычислены параметры элементарной ячейки в зависимости от температуры (рисунок 1.16) и рассчитаны коэффициенты термического расширения: $\alpha_a = -1.3$, $\alpha_b = 23.5$, $\alpha_c = 13.9$, $\alpha_V = 36.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (при 25 °C); $\alpha_a = -1.3$, $\alpha_b = 23.2$, $\alpha_c = 5.2$, $\alpha_V = 27.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (при 600 °C).

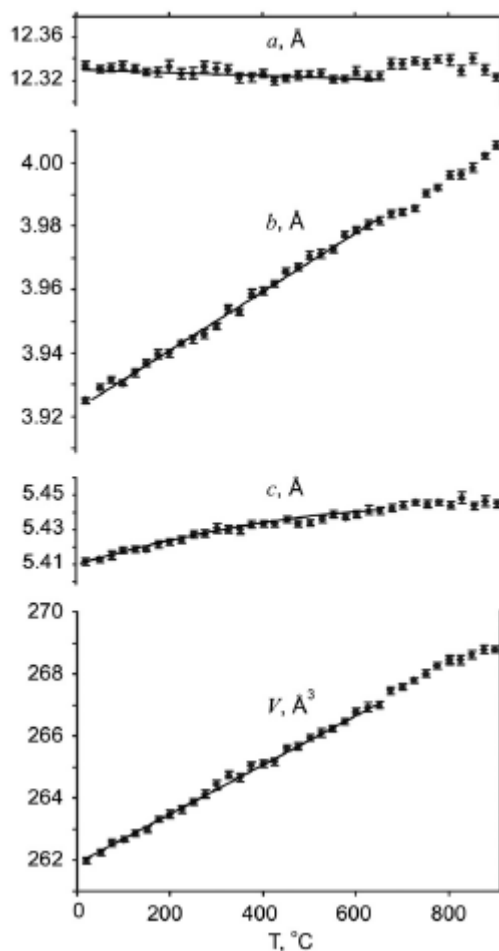


Рисунок 1.16 – Температурная зависимость параметров ячейки $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ от температуры [55]

Максимальное расширение наблюдается вдоль цепи, что не характерно для цепочечных структур. Максимальное расширение в направлении цепи можно объяснить относительно слабыми связями, которые вызваны неполным заполнением позиций кислорода. Еще одна причина для выпрямления цепи зигзага может быть вызвана сильными колебаниями атомов Sr в данном направлении.

Твердые растворы на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ были изучены методом порошковой терморентгенографии, коэффициенты термического расширения приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Главные значения тензора термического расширения твердых растворов

$$\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2} \quad (x = 0.28, 0.53, 0.78), \quad 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$$

$T, \text{ K}$	303	500	700	900	1100	1300
	$x = 0.28$					
$\alpha_a / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-4	-7	-2	3	3	3
$\alpha_b / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	19	25	28	28	32	39
$\alpha_c / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	10	9	5	4	3	-1
$\alpha_V / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	25	27	31	35	38	41

	$x = 0.53$					
$\alpha_a / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-6	-9	-3	4	5	5
$\alpha_b / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	20	27	28	28	31	34
$\alpha_c / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	8	9	5	3	2	0
$\alpha_V / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	22	27	30	35	38	39
	$x = 0.78$					
$\alpha_a / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-8	-9	-3	4	7	7
$\alpha_b / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	21	28	28	28	30	33
$\alpha_c / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	8	7	5	3	2	2
$\alpha_V / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	21	26	30	35	39	42

Термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ резко анизотропно и до температуры 570 ± 30 К характеризуется термическим сжатием. В ряду с увеличением содержания бора степень анизотропии расширения растет, и, если при 303 К для состава $x = 0.28$ коэффициенты термического расширения составляли $\alpha_a = -4$, $\alpha_b = 19$, $\alpha_c = 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ то для $x = 0.78$: $\alpha_a = -8$, $\alpha_b = 21$, $\alpha_c = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. С нагреванием расширение перестает быть таким анизотропным и при 1300 К для $x = 0.78$ $\alpha_a = 7$, $\alpha_b = 33$, $\alpha_c = 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Ориентировка тензора термического расширения $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.53, 0.78$ определяется кристаллической структурой. Из рисунка 1.17 видно, что в плоскости треугольников расширение близко к нулевому или минимально. При этом в ряду твердых растворов при увеличении содержания бора термическое расширение становится более анизотропным, что связано с присутствием В в треугольной координации VO_3 . Характерно, что с нагреванием расширение становится менее анизотропным.

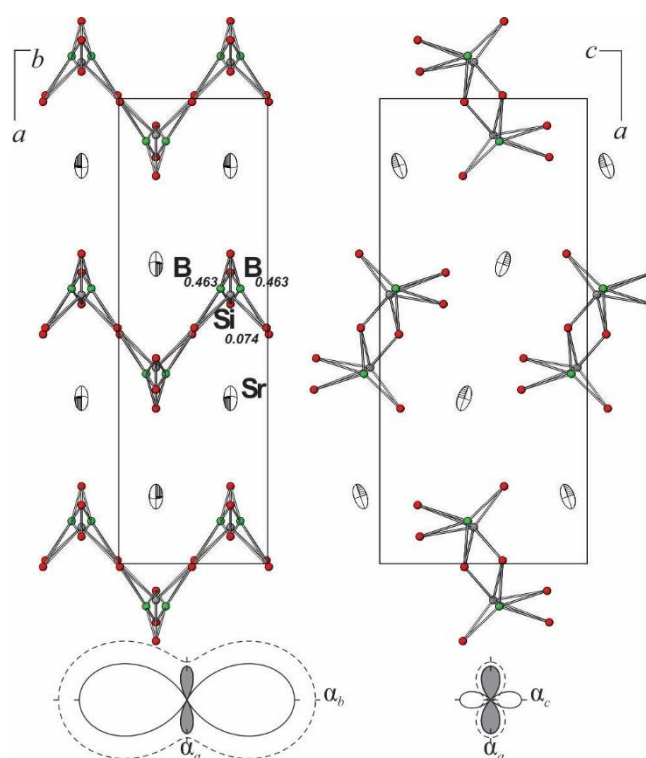


Рисунок 1.17 – Проекция структуры $\text{Sr}_3\text{B}_{2.778}\text{Si}_{0.222}\text{O}_{7.611}$ на плоскости ab и ac в сравнении с соответствующими сечениями фигуры тензора термического расширения. Фигуры тензора приведены для $100\text{ }^\circ\text{C}$ (жирная линия) и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (штриховая линия) [79].

1.5 Заключение к главе 1

Из представленного обзора следует, что, несмотря на большое количество работ по исследованию боратов и боросиликатов щелочноземельных металлов боросиликаты кальция изучены мало, а также в некоторых работах присутствуют противоречивые сведения. В частности, в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ достоверно известны три боросиликата: метастабильные минералы данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ и боросиликат $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, кристаллическая структура которого изучена только при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Соединение $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ структурно не было охарактеризовано, приводились лишь параметры элементарной ячейки, различающиеся в разных работах.

Таким образом, основными задачами настоящей работы являются: синтез и изучение условий формирования двойных и тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, определение кристаллических структур и изучение термического поведения соединений, исследование термического поведения боратов кальция и сопоставление их термических свойств с такими же свойствами боратов щелочноземельных металлов (Mg, Sr, Ba).

2 Методы синтеза и исследования

В данной главе описаны методы синтеза (твердофазных реакций, кристаллизация из расплава) и исследования образцов (порошковая рентгенография, порошковая терморентгенография, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, комплексный термический анализ, оптическая спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния).

В ходе работы в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были синтезированы более 100 образцов 35 различных составов.

Синтез и термообработка образцов проводились в лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН. Рентгендифракционные исследования проводили в ресурсном центре СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования». Монокристалльные эксперименты и расшифровка кристаллических структур проведены к.х.н. Волковым С.Н. при участии автора. Комплексный термический анализ проводился в ИХС РАН к.т.н. Уголковым В.Л. Спектроскопические исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» д.ф.-м.н. Поволоцким А.В. и к.ф.-м.н. Колесниковым И.Е.

2.1 Методы синтеза

Для получения образцов в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были использованы методы твердофазного синтеза и кристаллизации из расплава. Всего после термообработки было получено более 100 образцов различных составов. Ниже приведены особенности этих методов и описание эксперимента. Условия синтеза конкретных фаз описаны в соответствующих разделах последующих глав.

2.1.1 Твердофазный синтез

В качестве исходных реактивов использовали SiO_2 («хч 13-3», ТУ 6-09-4947-84), CaCO_3 («осч 7-4», ТУ 6-09-4744-79), H_3BO_3 («хч», ГОСТ 9656-75), Yb_2O_3 («осч»), Er_2O_3 («осч»). Исходную шихту готовили из расчета на 20 г готового продукта, соответствующего стехиометрической формуле.

Учитывая гигроскопичность реактива CaCO_3 , перед взятием навески его прокаливали при температуре 600 °С. Борная кислота H_3BO_3 использовалась без предварительной термической

обработки. Все синтезированные образцы хранились в эксикаторе, в качестве осушителя использовали CaCl_2 .

Навески исходных реактивов брали на аналитических весах KERN ABJ с точностью 0.0001 г. Подготовленные смеси гомогенизировали путем перетирания в агатовой ступке в течение 1 часа до состояния мелкодисперсного порошка, после чего шихту отжигали в течении пяти часов при 600 °С в открытых платиновых тиглях (синтез проводили в атмосфере воздуха). Затем из шихты прессовали таблетки при давлении 90–100 кг/см² для ускорения реакции между компонентами. Готовые таблетки отжигали в печи в платиновом тигле в широком интервале температур.

2.1.2 Кристаллизация из расплава

Методом кристаллизации из расплава были получены монокристаллы $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.2, 0.3$), пригодные для рентгеноструктурного анализа. Образцы данных составов нагревали до температуры 1200 °С, а затем медленно охлаждали до 900 °С, контролируя скорость охлаждения, после чего печь отключалась и образец быстро охлаждался на воздухе.

2.2 Методы исследований

2.2.1 Порошковая рентгеновская дифракция

Съемку образцов проводили на дифрактометрах Bruker AXS D2 Phaser и Rigaku MiniFlex II. Во всех измерениях использовали медный анод, $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ излучение, режим работы рентгеновской трубки 30 кВ, 10 мА, геометрия съемки на отражение, позиционно-чувствительный детектор.

Для проведения съемки образец тщательно перетирали, а затем наносили на кювету и смачивали спиртом. После осаждения из спиртовой суспензии получали поликристаллический образец пригодный для проведения эксперимента.

Съемка дифракционных данных осуществлялась в интервале углов дифракции $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ с шагом $0.02^\circ 2\theta$, время в точке 0.5 с.

2.2.1.1 Рентгенофазовый анализ и определение параметров элементарной ячейки

Обработку дифрактограмм проводили преимущественно в программном комплексе PDWin (НПО Буревестник).

Фазовый состав образцов определяли с помощью международной базы порошковых рентгенодифракционных данных ICDD (PDF-2), используя поисковые системы PDWin и PDXL-II, которые на основании количества совпадающих рефлексов по положению и соотношения их интенсивностей определяли наиболее соответствующие соединения из базы данных. Дополнительно для сравнения использовали теоретические дифракционные картины, рассчитанные по структурным данным из базы ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [85].

Параметры элементарной ячейки определяли методом наименьших квадратов по проиндексированным рефлексам и методом Ритвельда. Для вычисления параметров по методу наименьших квадратов вначале определяли углы дифракции по положению максимума $\text{CuK}\alpha_1$ -пика, затем приписывали рефлексам соответствующие индексы hkl . Количество рефлексов не менее, чем в 5 раз превышало количество параметров. Индексирование проводили путем сравнения с фазами из баз порошковых рентгенодифракционных данных ICDD и структурных данных ICSD. Также параметры элементарной ячейки определяли методом Ритвельда с использованием программы RietToTensor [86]. Структурные данные получены из базы структурных данных ICSD, фон аппроксимировали полиномиальной зависимостью, форму рефлекса аппроксимировали функцией Псевдо-Войгта.

2.2.2 Порошковая терморентгенография

Методом терморентгенографии исследовали фазовые превращения (полиморфные переходы, разложение) и термическое расширение образцов в широком интервале температур.

Эксперименты проводили в Ресурсном центре РДМИ СПбГУ на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Образец готовили на платиновой подложке ($20 \times 12 \times 1.5$ мм) осаждением из спиртовой или гептановой суспензии [87]. Контроль температуры осуществлялся платино–платинородиевой термопарой, нагревательный элемент расположен в кожухе камеры (Rigaku Ultima IV). Во время накопления дифракционных данных температура оставалась постоянной, в связи с чем использовали понятие о средней температуре нагревания, которую рассчитывали с учетом времени нагревания, выдержки и рентгенографирования образца. Средняя скорость нагревания – $1 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$.

Обработка экспериментальных данных терморентгенографии была проведена согласно методике, описанной в работах [88, 89]. Расчеты параметров элементарной ячейки при различных температурах и определение тензоров термического расширения было выполнено в программном комплексе ThetaToTensor (TTT) [90] и RietToTensor [86] по следующему алгоритму:

1. Проведение предварительной обработки рентгенограмм для каждой температуры, затем калибровка по стандарту; стандартом при этом являлась съемка при комнатной температуре, скорректированная по съемке с эталоном (Ge и Si), обработанной в программе «PDWIN-Поправка по стандарту»;

2. Определение параметров решетки при всех температурах исследования методом наименьших квадратов с использованием определенных экспериментальных значений углов дифракции 2θ и уточненных соответствующих индексов дифракции $h_i k_i l_i$;

3. Аппроксимация температурной зависимости параметров решетки полиномом не выше второй степени с использованием метода наименьших квадратов;

4. Вычисление коэффициентов термического расширения с использованием полиномиальных функций для аппроксимации температурной зависимости параметров решетки.

Коэффициенты термического расширения являются количественной характеристикой термического расширения и определяются по следующей формуле:

$$\alpha_a = (1/a)(da/dt),$$

где a – определяемый параметр,

t – температура.

Метод терморентгенографии позволяет вычислять коэффициенты термического расширения вдоль любых направлений в кристаллической структуре – вдоль главных осей тензора расширения (α_{11} , α_{22} , α_{33}), а также коэффициенты термического расширения вдоль основных кристаллографических осей (α_a , α_b , α_c , μ) и коэффициент объемного расширения (α_V).

Расчет тензора термического расширения особенно важен в случае косоугольных кристаллов (моноклинной и триклинной сингоний), где основные кристаллофизические оси (главные оси тензора), как правило, не совпадают с основными кристаллографическими осями [88] (в отличие от кристаллов высших и средних сингоний). Таким образом, появляется дополнительная задача – определение ориентировки тензора термического расширения относительно кристаллографических осей, что особенно непросто для триклинной сингонии, где расположение осей не закреплено симметрией и может быть достаточно произвольным. В случае моноклинной сингонии к оси b привязана ось α_{22} , а положение двух других осей определяется углом μ между кристаллографической осью c и осью α_{33} .

2.2.3 Уточнение кристаллических структур методом Ритвельда

При отсутствии монокристаллов метод Ритвельда позволяет уточнить структуру соединения по порошковым рентгенодифракционным данным [91, 92], для чего необходимо наличие правильной структурной модели. Суть метода заключается в том, что для уточнения структуры используют не положения и интенсивности пиков, а интенсивность в каждой точке дифрактограммы. Наряду со структурными параметрами (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенности позиций) уточняют еще и параметры, используемые для описания формы пиков, фона и влияние прибора. Также метод Ритвельда позволяет одновременно уточнять структуры нескольких фаз, которые присутствуют в образце. Стартовая модель должна быть близка к реальной структуре, при плохой модели возможность уточнения сводится к нулю.

Факторы расходимости или так называемые *R*-факторы рассчитывают по формулам:

Профильный фактор:

$$R_p = \frac{\sum |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum y_i^{obs}},$$

где y_i^{obs} — рассчитанная интенсивность;

y_i^{calc} — измеренная интенсивность

Взвешенный профильный фактор:

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum w_i y_i^{2(obs)}} \right\}^{1/2};$$

w_i — вес *I* точки дифрактограммы.

Также при расчете методом Ритвельда вычисляются два структурных фактора расходимости:

Структурный фактор:

$$R_F = \frac{\sum |I_{obs}^{1/2} - I_{calc}^{1/2}|}{\sum I_{obs}^{1/2}};$$

Брэгговский фактор:

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}.$$

В настоящей работе метод Ритвельда был использован для уточнения структур $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ (см. главу 5) и высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (см. главу 6), а также

для расчета параметров элементарной ячейки при различных температурах некоторых соединений. Все вычисления проводили с использованием программного комплекса RietToTensor [86].

2.2.4 Комплексный термический анализ

В дополнение к методу терморентгенографии параллельно был проведен комплексный термический анализ, включающий в себя дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ). Эксперимент проводили на приборе STA 429 NETZSCH в режиме нагрева со скоростью изменения температуры 20 °С/мин. Масса пробы составляла около 20 мг, в качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Температура тепловых эффектов на кривых ДСК определялась по началу изгиба температурной кривой, и, соответственно, по изменению ее первой производной по температуре.

2.2.5 Монокристалльная дифрактометрия и рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов в настоящей работе был использован для расшифровки и уточнения кристаллических структур боросиликатов $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.2, 0.3$), $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$.

Съемка монокристаллов проводилась на монокристалльном дифрактометре Bruker «Smart Apex II» (MoK α излучение; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, CCD детектор). Монокристаллы отбирали из поликристаллических проб, затем приклеивали их на стеклянную иглу эпоксидным клеем и закрепляли на держателе образца. После этого кристалл центрировался.

Для обработки экспериментальных массивов данных, введения поправок и создания *hkl*-файла использовались специализированные программные комплексы APEX II (Bruker) и CrysAlis (Xcalibur). Решение и уточнение кристаллических структур проводили с использованием программного комплекса JANA2006 [93].

2.2.6 Оптическая спектроскопия

Спектры поглощения измеряли при помощи спектрофотометра Lambda-1050, оснащенного интегрирующей сферой. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, а также кинетика люминесценции измеряли при помощи спектрофлуориметра Fluorolog-3

(Horiba Jobin Yvon). Спектральное разрешение для обоих методов составляло 1 нм. Для измерения спектров поглощения образцы перетирались в ступке до однородной массы, порошок прессовали в таблетки с КВг в соотношении 5 мг/300 мг при давлении (8 т на 1 см²) и откачке пресс-формы до форвакуума.

2.2.7 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры КРС измеряли при помощи спектрометра LabRam (Horiba) при стабилизации температуры на требуемом значении с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Длина волны лазерного возбуждения 632.8 нм, спектральное разрешение 5 см⁻¹. Нагревание осуществляли от комнатной температуры до 700 °С с шагом 25 °С. Скорость нагревания составляла 20 °С/мин, при достижении очередной заданной температуры образец выдерживали в течение 1 мин перед началом измерения спектра КРС. Учитывая нагревание, паузу перед измерением и время измерения, средняя скорость нагревания была порядка 5 °С в мин.

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

В настоящей главе представлены результаты синтеза, экспериментов по изучению кристаллической структуры низкотемпературной модификации, фазового перехода и термического расширения двух модификаций боросиликата $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Низкотемпературная модификация обозначена как $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, а высокотемпературная, структура которой определена ранее в [54], как $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$.

3.1 Фазообразование в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Согласно литературным данным в тройной системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ известно четыре тройных соединения: боросиликаты $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (определена структура только высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$) и $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ (кристаллическая структура неизвестна), а также два природных боросиликата – данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$. В настоящей работе проведен синтез и исследование боросиликатов в тройной системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. На рисунке 3.1 представлены экспериментальные точки в данной системе.

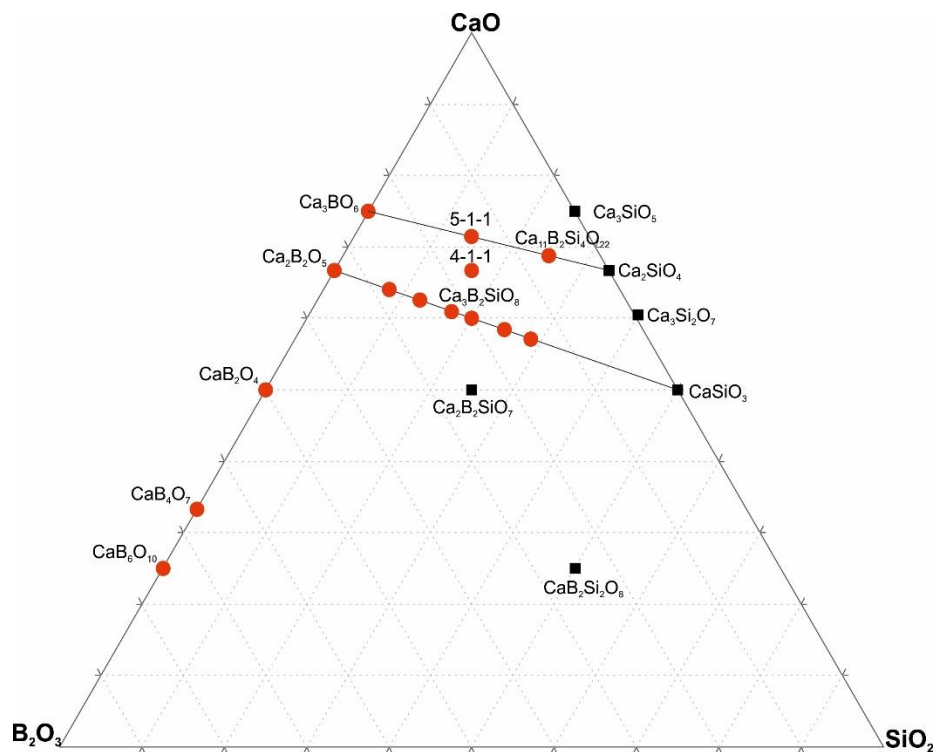


Рисунок 3.1 – Тройная система $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Красными кружками обозначены синтезированные образцы.

Стехиометрия $3\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Поликристаллический образец $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ синтезирован методом твердофазных реакций. Интервал температур термообработки составлял 800–1200 °С. Изменение рентгенодифракционной картины образца с увеличением температуры и времени выдержки представлено на рисунке 3.2. В образцах после обжига на 800 °С в течение 20 ч образуются фазы $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и SiO_2 (рисунок 3.2а). С повышением температуры до 850 °С и выдержки в течение 20 ч новых фаз не появляется. В процессе реакции, при термообработке на 900 °С в течение 30 ч образуется CaSiO_3 (рисунок 3.2б). При повышении температуры до 1000 °С в течение 13 ч (рисунок 3.2в) и далее до 1100 °С в течение 5 ч количество силиката кальция увеличивается (рисунок 3.2г). Дальнейшая термообработка при 1150 °С в течение 32 часов привела к формированию в образце $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (рисунок 3.2д), присутствие последней фазы впоследствии было подтверждено рентгеноструктурным анализом по монокристалльным данным. Далее проба была расплавлена при 1200 °С (рисунок 3.2е). Путем охлаждения расплава удалось получить однофазный образец, который явно отличался от полученного в работе [54]. Впоследствии был исследован методом порошковой терморентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии; из этого же образца был отобран монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа.

Точки в разрезе $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5-\text{CaSiO}_3$. Результаты синтеза и исследования этих составов приведены в п. 3.5 настоящей главы.

Стехиометрия $4\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В ходе синтеза нами выявлено, что в точке данного состава образуется двухфазная смесь боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ и бората $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

Стехиометрия $5\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В работе [46] указано, что соединение данной стехиометрии является стабильным, структурные данные не приведены. По нашим данным в этой точке образуется смесь боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, силиката Ca_2SiO_4 и бората $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

Стехиометрия $11\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$. Результаты синтеза и исследования соединения $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ представлены в главе 5.

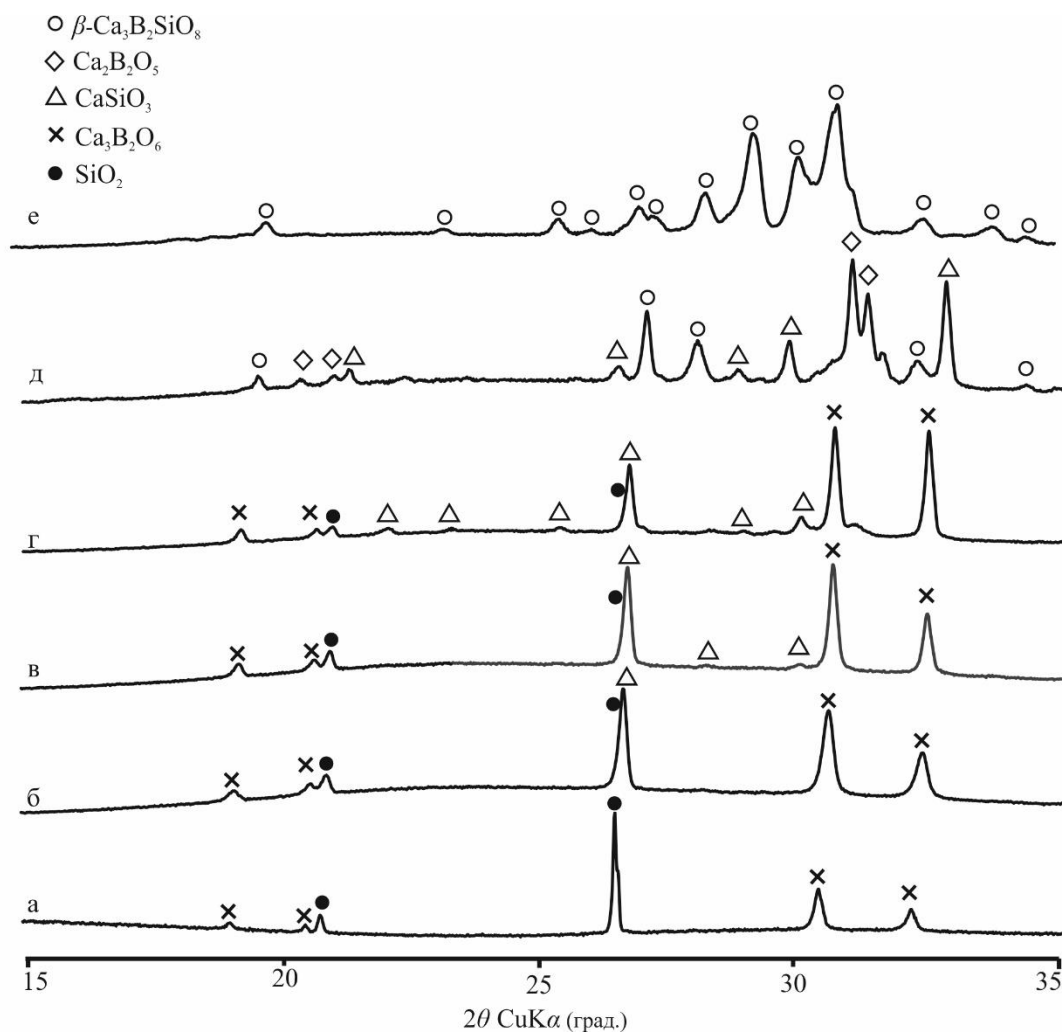


Рисунок 3.2 – Порошковые рентгенодифракционные профили, полученные в ходе синтеза β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Твердофазный синтез осуществлялся при 800 °C в течении 20 ч (а), при 850 °C в течении 20 ч, при 900 °C в течении 30 ч (б), при 1000 °C в течении 13 ч (в), при 1100 °C в течении 5 ч (г) и при 1150 °C в течении 32 ч (д). После этого проба была расплавлена и медленно охлаждена (е).

3.2 Кристаллическая структура β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$

Эксперимент и параметры расшифровки структуры. Кристаллическая структура боросиликата β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ была определена и уточнена в нашей работе [94]. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, отобран из пробы, полученной охлаждением стехиометрического расплава с использованием поляризационного микроскопа. Большинство кристаллов были низкого качества и представляли собой сростки и двойники, что, скорее всего, связано с фазовым переходом $\alpha \leftrightarrow \beta$ при изменении температуры. Пластинчатый кристалл размером $0.21 \times 0.15 \times 0.01$ мм был наклеен на стеклянную нить. Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов. В интенсивность рефлексов введены поправки на

фактор Лоренца, поляризацию и фон. Детали эксперимента и параметры элементарной ячейки даны в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Структурные данные и параметры уточнения β -Ca₃B₂SiO₈

Формула	Ca ₃ B ₂ SiO ₈
M_r	397.3
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $P2_1/m$
Температура	25 °C
a, b, c (Å)	10.387(2), 3.6234(7), 24.408(5)
β (°)	91.811(4)
V (Å ³)	918.2(3)
Z	5 $\frac{1}{2}$
Излучение	Mo $K\alpha$
μ (мм ⁻¹)	2.59
Размер кристалла (мм)	0.21×0.15×0.01
Дифрактометр	Bruker Smart APEX II
Поправка на поглощение	Multi-scan method (SADABS; Bruker [95])
Интервал углов θ (град.)	0.83–27.51
Полное число рефл.	31266
Число независ. рефл.	2453
R_{int}	0.125
R (по наблюдаемым рефл.)	0.059
wR (по всем рефл.)	0.069
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.65
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.62, -1.11
S	2.11

Примечание: $R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$, где F_o и F_c – измеренные и вычисленные структурные факторы

$$wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2};$$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0001F_o^2)^2]$, где $\sigma(F_o)$ – стандартные отклонения измеренных структурных факторов.

$S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)] / (n-p)\}^{1/2}$, где n – количество рефлексов, а p – число уточняемых параметров.

Решение структуры было выполнено методом изменения знака заряда. В ходе решения были предложены две возможные пространственные группы – $P2_1$ и $P2_1/m$, согласно законам погасания. Попытка уточнить структуру в группе $P2_1$ привела к физически нереальным параметрам эллипсоидов тепловых смещений большинства атомов кислорода. Таким образом, структура была решена и уточнена в пространственной группе $P2_1/m$ с использованием

программного комплекса JANA2006 [93]. Было определено 8 независимых позиций Ca и 20 позиций атомов кислорода, катионы B/Si разупорядочены по 8 независимым позициям. Попытка уточнить заселенности B/Si не привела к улучшению R -фактора, распределение электронной плотности и рассеивающая способность во всех 8 позициях имели близкие значения. Таким образом, значения заселенности в этих позициях согласно формуле $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ были приняты равными 0.67 и 0.33 для бора и кремния соответственно и не уточнялись. Тепловые смещения всех атомов были уточнены в анизотропном приближении. Конечные координаты атомов и параметры смещений приведены в таблицах 3.2 и 3.3 соответственно, некоторые длины связей – в таблице 3.4.

В работе [54] вместо формулы $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ использовали $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$. Форма записи $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ предполагает нецелое число формульных единиц, однако использовать здесь мы будем именно ее, по аналогии с формулой структурно подобного ему боросиликата $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [60, 55]. Структура высокотемпературной модификации α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [54] описана в кристаллографической установке, отличающейся от использованной нами здесь для описания моноклинного β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: $a_\beta \leftrightarrow b_\alpha$, $b_\beta \leftrightarrow c_\alpha$, $c_\beta \leftrightarrow a_\alpha$. Для удобства дальнейшего сопоставления структур обеих модификаций, ниже, в тексте и на рисунках, структуру α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ мы будем описывать в осях β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$.

Кристаллическая структура. Основой кристаллической структуры (рисунок 3.3) являются параллельные оси 2_1 боросиликатные псевдоцепочки, состоящие из связанных по вершинам полиэдров TO_x ($T = \text{B}, \text{Si}$; $x = 3-4$). При $x = 3$ формируются треугольники BO_3 , при $x = 4$ – тетраэдры SiO_4 . Длины связей B/Si–O варьируют в пределах 1.385–1.527 Å (таблице 3.4), большой разброс длин связей связан с беспорядком B/Si. Ориентационное упорядочение псевдоцепей приводит к формированию сверхструктуры $2a \times b \times 2c$ в моноклинной β -модификации относительно ромбической. Сверхструктура β -фазы привела к увеличению количества независимых атомов и соответственно увеличению количества неэквивалентных псевдоцепей. Если в α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ существует одна цепь, то в β -фазе четыре псевдоцепи.

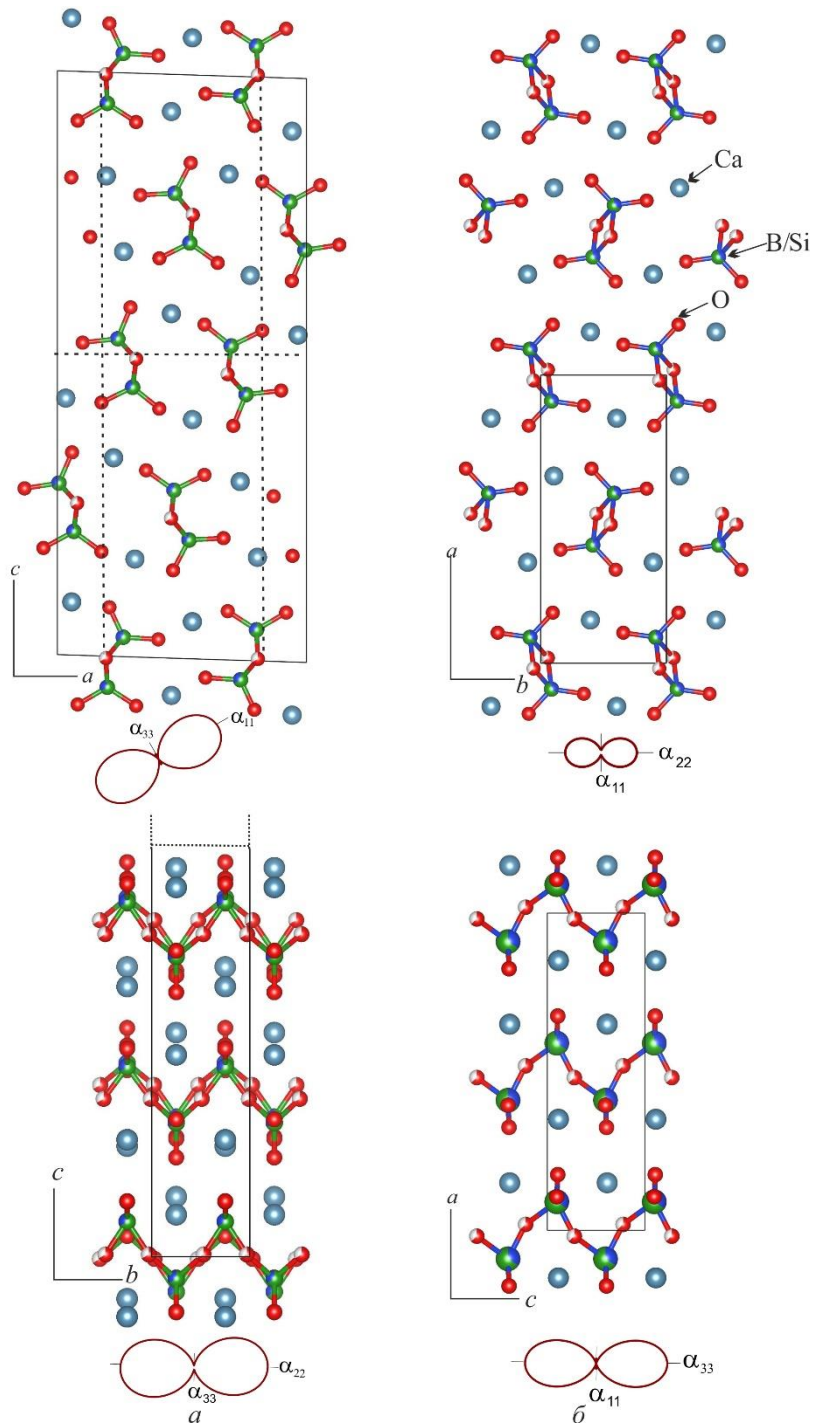


Рисунок 3.3 – Кристаллические структуры β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (а) и α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [54] (б) в сопоставлении с фигурами тензора термического расширения. Штриховая линия на верхнем левом рисунке приведена для удобства сравнения элементарных ячеек низко- и высокотемпературных модификаций.

Между цепочками расположены атомы кальция, заселяющие 8 неэквивалентных позиций, в четырех из которых кальций координирован шестью атомами кислорода, а еще в четырех – семью. Длины связей Ca–O варьируют в пределах 2.281(6)–2.639(6) Å. Мостиковые атомы кислорода O17–O20 имеют значительно вытянутые эллипсоиды тепловых колебаний, что

связано с возможностью присутствия в структуре либо треугольников BO_3 , либо тетраэдров TO_4 ($T = \text{B}, \text{Si}$); попытка расщепить эти позиции кислорода не привела к успеху.

Таблица 3.2 – Атомные координаты, параметры смещений (\AA^2) и заселенность позиций (SOF) $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	U экв	SOF	Сумма баланса валентностей
Ca1	2e	0.05745(15)	0.25	0.09105(7)	0.0145(5)	1	1.87(1)
Ca2	2e	0.54211(15)	0.25	0.06370(7)	0.0137(5)	1	1.97(1)
Ca3	2e	0.80321(15)	0.75	0.17749(7)	0.0138(5)	1	1.86(1)
Ca4	2e	0.73394(15)	0.25	0.30624(7)	0.0136(5)	1	1.98(1)
Ca5	2e	0.03368(15)	0.75	0.43972(7)	0.0136(5)	1	2.07(1)
Ca6	2e	0.22585(15)	0.25	0.34010(7)	0.0173(5)	1	1.83(1)
Ca7	2e	0.31142(15)	0.75	0.16785(8)	0.0189(5)	1	2.13(1)
Ca8	2e	0.54234(15)	0.75	0.40986(7)	0.0160(5)	1	1.87(1)
O1	2e	0.2088(5)	0.75	0.0838(2)	0.0175(18)	1	
O2	2e	0.1767(5)	0.25	0.1788(2)	0.0197(19)	1	
O3	2e	0.4093(5)	0.25	0.4267(2)	0.0187(19)	1	
O4	2e	-0.1017(5)	0.25	0.4643(2)	0.0147(18)	1	
O5	2e	0.5903(5)	0.75	0.3157(2)	0.0173(18)	1	
O6	2e	0.6670(5)	0.25	0.2084(2)	0.0156(18)	1	
O7	2e	0.3564(6)	-0.25	0.3204(2)	0.022(2)	1	
O8	2e	0.4647(5)	0.25	0.1506(2)	0.0168(18)	1	
O9	2e	0.1773(5)	0.25	0.4341(2)	0.0154(18)	1	
O10	2e	0.4052(5)	0.75	0.0315(2)	0.0181(18)	1	
O11	2e	-0.0559(5)	0.25	0.1819(2)	0.0129(17)	1	
O12	2e	0.7063(5)	0.25	0.4013(2)	0.0204(19)	1	
O13	2e	0.0589(6)	0.75	0.3472(2)	0.025(2)	1	
O14	2e	-0.0815(5)	-0.25	0.0843(2)	0.0197(19)	1	
O15	2e	0.8683(5)	0.75	0.2829(2)	0.0166(18)	1	
O16	2e	-0.3160(5)	-0.25	0.0836(3)	0.0199(19)	1	
O17	4f	0.3165(7)	0.473(3)	0.5106(3)	0.071(4)	1	
O18	4f	0.0796(7)	0.476(3)	0.2605(3)	0.085(5)	1	
O19	4f	-0.1951(8)	-0.029(3)	0.0034(4)	0.088(5)	1	
O20	4f	0.4563(7)	0.510(3)	0.2395(3)	0.073(4)	1	
B1	2e	0.2646(6)	0.75	0.0333(3)	0.041(2)	0.67	
Si1	2e	0.2646(6)	0.75	0.0333(3)	0.041(2)	0.33	
B2	2e	0.5284(6)	0.25	0.2034(3)	0.044(2)	0.67	
Si2	2e	0.5284(6)	0.25	0.2034(3)	0.044(2)	0.33	
B3	2e	0.0660(5)	0.25	0.2119(3)	0.034(2)	0.67	
Si3	2e	0.0660(5)	0.25	0.2119(3)	0.034(2)	0.33	
B4	2e	-0.2425(6)	0.25	0.4557(3)	0.045(2)	0.67	
Si4	2e	-0.2425(6)	0.25	0.4557(3)	0.045(2)	0.33	
B5	2e	0.4681(5)	-0.25	0.2878(3)	0.038(2)	0.67	
Si5	2e	0.4681(5)	-0.25	0.2878(3)	0.038(2)	0.33	
B6	2e	-0.2004(5)	-0.25	0.0532(2)	0.034(2)	0.67	
Si6	2e	-0.2004(5)	-0.25	0.0532(2)	0.034(2)	0.33	
B7	2e	0.0060(6)	0.75	0.2938(3)	0.040(2)	0.67	
Si7	2e	0.0060(6)	0.75	0.2938(3)	0.040(2)	0.33	
B8	2e	0.3022(5)	0.25	0.4619(3)	0.039(2)	0.67	
Si8	2e	0.3022(5)	0.25	0.4619(3)	0.039(2)	0.33	

Таблица 3.3 – Анизотропные параметры смещений атомов β -Ca₃B₂SiO₈

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca1	0.0050(7)	0.0116(9)	0.0268(10)	0	-0.0010(6)	0
Ca2	0.0074(7)	0.0132(9)	0.0206(9)	0	0.0005(6)	0
Ca3	0.0060(7)	0.0106(9)	0.0250(9)	0	0.0008(6)	0
Ca4	0.0077(8)	0.0123(9)	0.0209(9)	0	0.0034(6)	0
Ca5	0.0068(7)	0.0140(9)	0.0201(9)	0	0.0022(6)	0
Ca6	0.0080(8)	0.0205(10)	0.0237(10)	0	0.0039(7)	0
Ca7	0.0060(8)	0.0149(10)	0.0354(11)	0	-0.0047(7)	0
Ca8	0.0061(7)	0.0163(10)	0.0258(10)	0	0.0026(6)	0
O1	0.005(3)	0.020(3)	0.028(3)	0	0.004(2)	0
O2	0.008(3)	0.022(4)	0.028(3)	0	-0.003(2)	0
O3	0.015(3)	0.013(3)	0.029(3)	0	0.001(2)	0
O4	0.006(3)	0.019(3)	0.020(3)	0	0.003(2)	0
O5	0.008(3)	0.021(4)	0.023(3)	0	0.001(2)	0
O6	0.001(2)	0.019(3)	0.027(3)	0	-0.001(2)	0
O7	0.017(3)	0.021(4)	0.029(4)	0	0.005(3)	0
O8	0.011(3)	0.018(3)	0.021(3)	0	0.000(2)	0
O9	0.011(3)	0.015(3)	0.020(3)	0	0.001(2)	0
O10	0.004(3)	0.016(3)	0.034(3)	0	0.003(2)	0
O11	0.009(3)	0.007(3)	0.023(3)	0	0.001(2)	0
O12	0.014(3)	0.025(4)	0.022(3)	0	-0.001(2)	0
O13	0.016(3)	0.033(4)	0.026(4)	0	0.000(3)	0
O14	0.011(3)	0.018(3)	0.030(3)	0	-0.005(2)	0
O15	0.010(3)	0.014(3)	0.027(3)	0	0.001(2)	0
O16	0.005(3)	0.019(4)	0.036(4)	0	-0.002(2)	0
O17	0.015(4)	0.164(11)	0.034(4)	0.001(4)	0.002(3)	-0.027(5)
O18	0.011(4)	0.208(13)	0.037(4)	0.003(5)	0.003(3)	-0.045(6)
O19	0.024(4)	0.187(13)	0.053(5)	-0.018(5)	-0.016(4)	0.058(6)
O20	0.017(4)	0.169(11)	0.033(4)	-0.009(5)	0.004(3)	-0.030(5)
B1	0.022(3)	0.062(5)	0.041(4)	0	0.010(3)	0
Si1	0.022(3)	0.062(5)	0.041(4)	0	0.010(3)	0
B2	0.017(3)	0.068(5)	0.047(4)	0	-0.012(3)	0
Si2	0.017(3)	0.068(5)	0.047(4)	0	-0.012(3)	0
B3	0.011(2)	0.048(4)	0.042(4)	0	-0.001(2)	0
Si3	0.011(2)	0.048(4)	0.042(4)	0	-0.001(2)	0
B4	0.025(3)	0.066(5)	0.044(4)	0	-0.011(3)	0
Si4	0.025(3)	0.066(5)	0.044(4)	0	-0.011(3)	0
B5	0.020(3)	0.055(5)	0.039(4)	0	0.007(2)	0
Si5	0.020(3)	0.055(5)	0.039(4)	0	0.007(2)	0
B6	0.015(3)	0.051(4)	0.035(3)	0	0.002(2)	0
Si6	0.015(3)	0.051(4)	0.035(3)	0	0.002(2)	0
B7	0.025(3)	0.054(5)	0.040(4)	0	-0.004(3)	0
Si7	0.025(3)	0.054(5)	0.040(4)	0	-0.004(3)	0
B8	0.010(3)	0.068(5)	0.040(4)	0	0.003(2)	0
Si8	0.010(3)	0.068(5)	0.040(4)	0	0.003(2)	0

Таблица 3.4 – Длины некоторых связей в структуре β -Ca₃B₂SiO₈

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
Ca1–O14	2.319 (4)	Ca4–O15 ⁱ	2.368 (4)	Ca7–O8 ⁱⁱ	2.457 (4)	B4/Si4–O12 ^{xv}	1.414 (9)
Ca1–O14 ⁱⁱ	2.319 (4)	Ca4–O15	2.368 (4)	<Ca7–O> ₇	2.382	B4/Si4–O4	1.471 (8)
Ca1–O1 ⁱ	2.409 (4)	Ca4–O6	2.467 (6)	Ca8–O3	2.323 (4)	B4/Si4–O17 ^{xvi}	1.521 (10)

Ca1–O1	2.409 (6)	<Ca4–O> ₆	2.379	Ca8–O3 ⁱⁱ	2.323 (4)	B4/Si4–O17 ^{xviii}	1.521 (10)
Ca1–O2	2.441 (6)	Ca5–O13	2.282 (6)	Ca8–O5	2.367 (6)	<B4/Si4–O> ₄	1.482
Ca1–O11	2.543 (6)	Ca5–O9	2.354 (4)	Ca8–O12	2.500 (4)	B5/Si5–O5 ⁱ	1.421 (8)
<Ca1–O> ₆	2.407	Ca5–O9 ⁱⁱ	2.354 (4)	Ca8–O12 ⁱⁱ	2.500 (4)	B5/Si5–O7	1.428 (8)
Ca2–O8	2.293 (6)	Ca5–O4	2.382 (4)	Ca8–O17 ^{xi}	2.529 (8)	B5/Si5–O20 ⁱ	1.468 (10)
Ca2–O16 ^{vi}	2.376 (4)	Ca5–O4 ⁱⁱ	2.382 (4)	Ca8–O17 ^{xii}	2.529 (8)	B5/Si5–O20 ^{ix}	1.468 (10)
Ca2–O16 ^{vii}	2.376 (4)	Ca5–O4 ^{viii}	2.424 (6)	<Ca8–O> ₇	2.439	<B5/Si5–O> ₄	1.446
Ca2–O10 ^v	2.404 (6)	<Ca5–O> ₆	2.363	B1/Si1–O1	1.379 (9)	B6/Si6–O14	1.429 (8)
Ca2–O10 ⁱ	2.419 (4)	Ca6–O7	2.322 (4)	B1/Si1–O10	1.463 (8)	B6/Si6–O16	1.431 (8)
Ca2–O10	2.419 (4)	Ca6–O7 ⁱⁱ	2.322 (4)	B1/Si1–O19 ⁱⁱⁱ	1.520 (11)	B6/Si6–O19	1.457 (11)
<Ca2–O> ₆	2.380	Ca6–O9	2.365 (6)	B1/Si1–O19 ^{xiv}	1.520 (11)	B6/Si6–O19 ^{xix}	1.457 (11)
Ca3–O11 ^{vi}	2.329 (3)	Ca6–O13 ⁱ	2.517 (4)	<B1/Si1–O> ₄	1.464	<B6/Si6–O> ₄	1.443
Ca3–O11 ^{vii}	2.329 (3)	Ca6–O13	2.517 (4)	B2/Si2–O8	1.429 (9)	B7/Si7–O13	1.399 (9)
Ca3–O6	2.433 (4)	Ca6–O18	2.562 (8)	B2/Si2–O6	1.441 (8)	B7/Si7–O15 ^{xv}	1.446 (8)
Ca3–O6 ⁱⁱ	2.433 (4)	Ca6–O18 ^{ix}	2.562 (8)	B2/Si2–O20	1.505 (10)	B7/Si7–O18	1.508 (11)
Ca3–O16 ^{vii}	2.570 (6)	<Ca6–O> ₇	2.452	B2/Si2–O20 ^{ix}	1.505 (10)	B7/Si7–O18 ^x	1.508 (11)
Ca3–O14 ^{vii}	2.603 (6)	Ca7–O1	2.281 (6)	<B2/Si2–O> ₄	1.470	<B7/Si7–O> ₄	1.465
Ca3–O15	2.639 (6)	Ca7–O2	2.310 (4)	B3/Si3–O2	1.425 (8)	B8/Si8–O9	1.445 (8)
<Ca3–O> ₇	2.476	Ca7–O2 ⁱⁱ	2.310 (4)	B3/Si3–O11	1.443 (7)	B8/Si8–O3	1.427 (8)
Ca4–O12	2.346 (6)	Ca7–O20	2.431 (8)	B3/Si3–O18	1.445 (11)	B8/Si8–O17	1.442 (10)
Ca4–O5 ⁱ	2.363 (4)	Ca7–O20 ^x	2.431 (8)	B3/Si3–O18 ^{ix}	1.445 (11)	B8/Si8–O17 ^{ix}	1.442 (10)
Ca4–O5	2.363 (4)	Ca7–O8	2.457 (4)	<B3/Si3–O> ₄	1.439	<B8/Si8–O> ₄	1.439

Операции симметрии: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x, y+1/2, -z$; (iv) $-x, -y, -z$; (v) $-x+1, y-1/2, -z$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $x+1, y+1, z$; (viii) $-x, y+1/2, -z+1$; (ix) $x, -y+1/2, z$; (x) $x, -y+3/2, z$; (xi) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (xii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xiii) $-x, y+3/2, -z$; (xiv) $-x, -y+1, -z$; (xv) $x-1, y, z$; (xvi) $-x, y-1/2, -z+1$; (xvii) $-x, -y, -z+1$; (xviii) $-x, -y+1, -z+1$; (xix) $x, -y-1/2, z$.

Сопоставление кристаллических структур. Структуры двух модификаций $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ весьма похожи, основным отличием является ориентационное упорядочение псевдоцепей в низкотемпературной модификации, приводящее к формированию сверхструктуры $2a \times b \times 2c$. Образуя боросиликатные псевдоцепочки, группы TO_x не меняют свою ориентировку вдоль оси b в структуре $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, а меняют ее вдоль осей a и c , приводя к формированию сверхструктуры. В высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, напротив, группы TO_x чередуют свою ориентировку вдоль оси b , при этом все псевдоцепочки являются симметрично эквивалентными и сверхструктура отсутствует (рисунок 3.4).

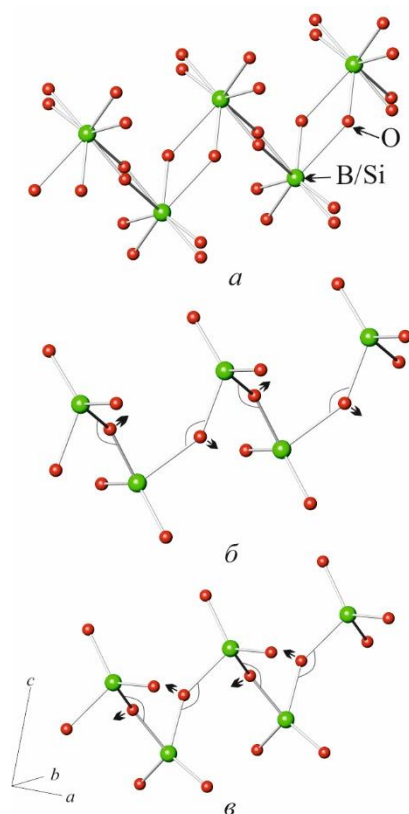


Рисунок 3.4 – Фрагменты боросиликатных псевдоцепочек из связанных по вершинам полиэдров TO_x ($T = B, Si; x = 3-4$) в структуре $Sr_3B_2SiO_8$ (а), $\alpha-Ca_3B_2SiO_8$ (б) и $\beta-Ca_3B_2SiO_8$ (в). На рисунке показаны углы $T-O-T$ между полиэдрами TO_x , стрелки показывают ориентировку полиэдров.

Способность боросиликатных полиэдров менять свою ориентировку ранее была обнаружена в твердых растворах $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ псевдобинарной системы $Sr_3B_2SiO_8-Sr_2B_2O_5$ [79]. Результатом их ориентационного упорядочения стало формирование несоразмерно-модулированной структуры, описание которой было проведено в (3+2)-мерном пространстве с использованием векторов $\mathbf{q}_1(0\beta\gamma)$ и $\mathbf{q}_2(0-\beta\gamma)$. Примечательно, что подобным упорядочением не обладает боросиликат $Sr_3B_2SiO_8$ [55], структурно близкий обеим модификациям $Ca_3B_2SiO_8$: в его структуре полиэдры TO_x ($T = B, Si; x = 3-4$) ориентационно разупорядочены и статистически могут принимать две ориентировки, что выражено в расщеплении позиций атомов кислорода.

3.3 Фазовый переход $\beta \leftrightarrow \alpha-Ca_3B_2SiO_8$

Фазовый переход $\beta \leftrightarrow \alpha-Ca_3B_2SiO_8$ по данным ДСК происходит при 490 ± 5 °С и сопровождается малым эндотермическим эффектом. По данным порошковой терморентгенографии (рисунок 3.5), при $460-500$ °С исчезают сверхструктурные рефлексы hkl с нечетными индексами h и/или l , что указывает на уменьшение параметров элементарной ячейки a_β и c_β в два раза. При этом, изменение приведенных параметров ячейки $a_\beta/2$, b_β и $c_\beta/2$ в результате перехода в $\alpha-Ca_3B_2SiO_8$ составляют +0.29 %, -0.07 % и -2.08 %. В результате перехода

в ромбическую модификацию угол β уменьшается с 91.75° до 90° (изменение 1.90 %), а приведенный объем $V_{\beta}/4$ объем возрастает на 1.67 %. В ходе фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$ $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ меняется пространственная группа симметрии: $P2_1/m \leftrightarrow Pna2_1$. Эти две группы не связаны соотношением «группа-надгруппа», так как $P2_1/m$ обладает центром инверсии, а $Pna2_1$ – нет. Переход происходит через двухфазную область: при 480 и 500°C в образце присутствовали β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (образец являлся двухфазным). Скорее всего, значительные изменения параметров элементарной ячейки (особенно – в плоскости моноклинности ac) приводят к значительным напряжениям в зернах в ходе фазового перехода, что и является причиной низкого качества кристаллов, полученных охлаждением расплава.

Фазовый переход $\beta \leftrightarrow \alpha$ может быть отнесен к первому роду. Рентгенография образца после выполнения терморентгенографического эксперимента показала, что образец содержит β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, т.е. фазовый переход – обратим. При 900°C начинается твердофазное разложение с выделением CaSiO_3 , что установлено по данным терморентгенографии (рисунок 3.5); после выполнения терморентгенографии, образец содержал значительное количество этой фазы.

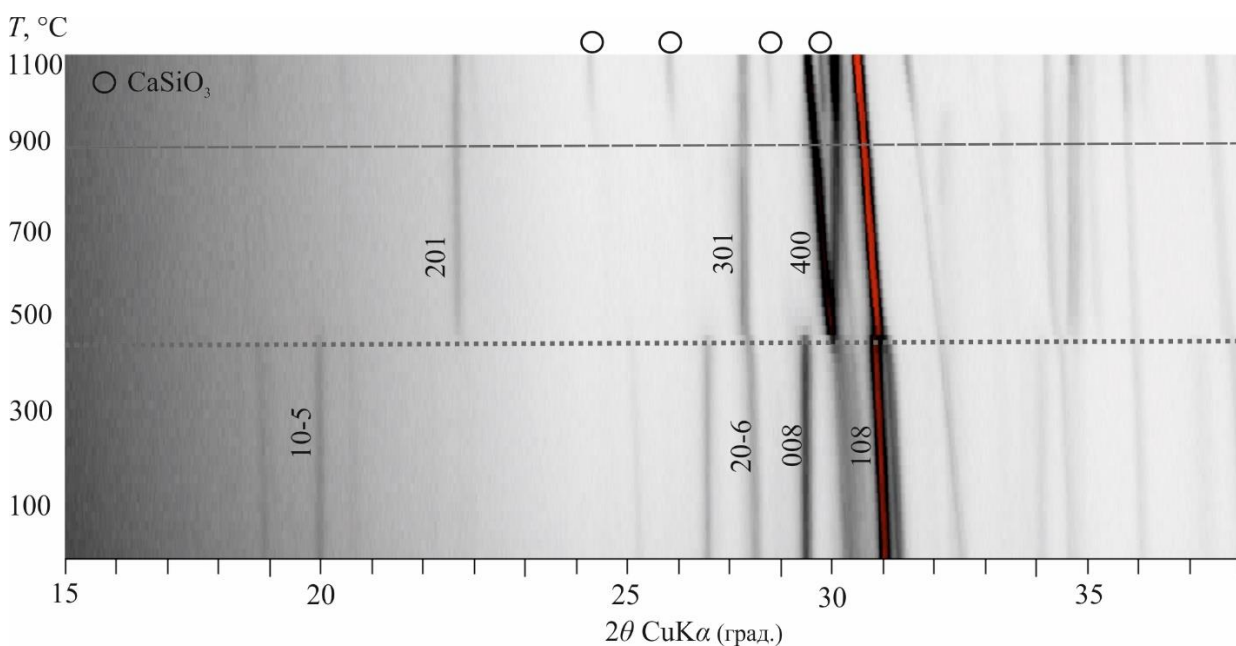


Рисунок 3.5 – 2D вид дифрактограмм $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, полученных в ходе терморентгенографии. Пунктирной линией показана температура фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$, а штриховой линией – температура начала твердофазного разложения с выделением CaSiO_3 .

3.4 Термическое расширение полиморфов α - и β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$

Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки (рисунок 3.6) аппроксимированы полиномами первой степени (таблица 3.5). Расширение β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ анизотропно, что связано со сдвиговыми деформациями плоскости моноклинности: при уменьшении угла моноклинности β (которое составляет 0.3° при нагревании от 25 до 480°C), структура расширяется вдоль диагонали тупого угла параллелограмма ac ($\alpha_{11} = 15 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и сжимается вдоль диагонали острого угла этого же параллелограмма ($\alpha_{33} = -1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Не менее интенсивно структура расширяется вдоль оси моноклинности: $\alpha_{22} = \alpha_b = 16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Высокотемпературная ромбическая модификация α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ расширяется также резко анизотропно: $\alpha_a = 9$, $\alpha_b = 28$, $\alpha_c = 1$, $\alpha_V = 38 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, причем, как и низкотемпературная модификация – более интенсивно в направлении боросиликатных псевдоцепочек (α_{22}), причина чего обсуждается ниже.

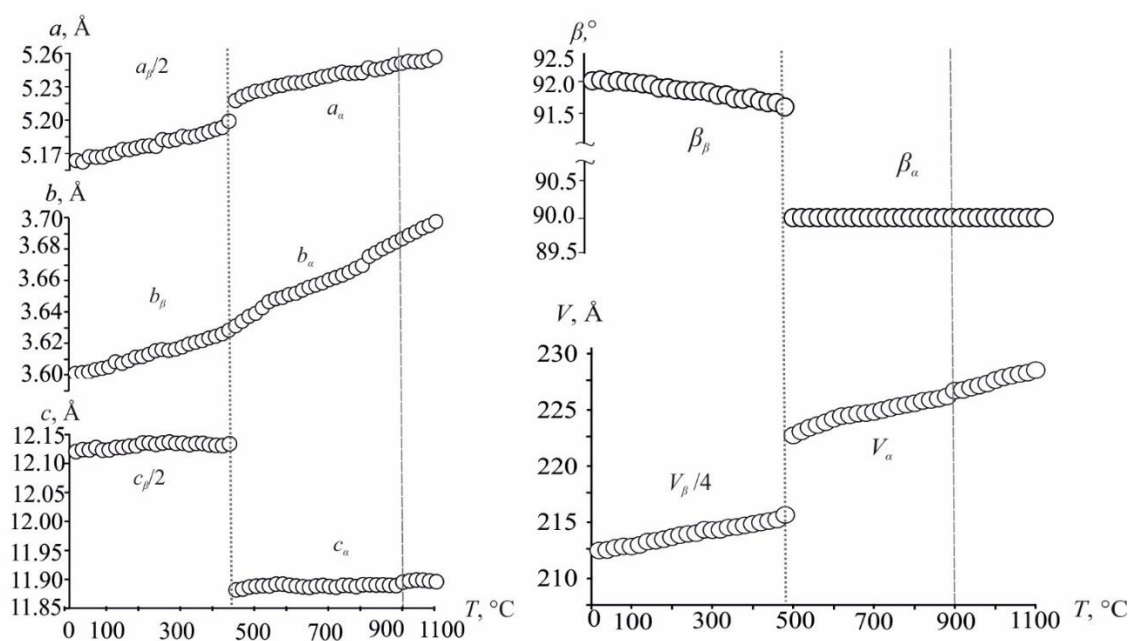


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки двух модификаций $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Пунктирной линией показана температура фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$. Штриховой линией показана температура начала твердофазного разложения с образованием CaSiO_3 .

Таблица 3.5 – Уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки β -Ca₃B₂SiO₈

Параметр	β -Ca ₃ B ₂ SiO ₈ , 20–480 °C	α -Ca ₃ B ₂ SiO ₈ , 500–1100 °C
a , Å	$10.3399(11)+0.0001156(41)t$	$5.1973(12)+0.0477(17)t$
b , Å	$3.59897(36)+0.0000585(13)t$	$3.5825(17)+0.1021(23)t$
c , Å	$24.2477(29)+0.000056(10)t$	$11.8813(21)+0.0095(28)t$
β , °	$92.1702(87)-0.000801(31)t$	–
V , Å ³	$901.67(16)+0.02736(58)t$	$221.12(16)+8.69(21)t$

Наибольшие изменения термического расширения, сопровождаемые значительными скачками элементарной ячейки в ходе фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$, как уже говорилось выше, происходят в плоскости ac , которая для β -Ca₃B₂SiO₈ является также плоскостью моноклинности. Эта плоскость перпендикулярна боросиликатным псевдоцепочкам: скорее всего изменения термического расширения связаны со взаимным смещением боросиликатных псевдоцепочек друг относительно друга, а также изменением ориентировки полиэдров TO_x в ходе фазового перехода.

Связь термических деформаций боросиликатных псевдоцепочек и анизотропии термического расширения. Кристаллические структуры двух модификаций Ca₃B₂SiO₈ подобны Sr₃B₂SiO₈, а также твердым растворам Sr₃B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2} псевдобинарной системы Sr₃B₂SiO₈–Sr₂B₂O₅. Все они образованы боросиликатными псевдоцепочками из связанных по вершинам полиэдров TO_x ($T = B, Si; x = 3-4$), в которых атомы B/Si разупорядочены. Термическое расширение всех названных боросиликатов максимально в направлении оси этих псевдоцепочек: коэффициенты термического расширения в этом направлении составляют $16, 28$ и $23 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ для β -, α -Ca₃B₂SiO₈ и Sr₃B₂SiO₈ соответственно. Коэффициенты термического расширения твердых растворов Sr₃B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2} в направлении боросиликатных псевдоцепочек варьируют в пределах $(19-39) \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$.

Чтобы понять причину интенсивного расширения в направлении оси боросиликатных псевдоцепочек, следует обратить внимание на угол между полиэдрами TO_x (рисунок 3.4 б и в) (за этот угол мы приняли $T-O-T$ с мостиковым атомом кислорода в вершине). Если в структуре низкотемпературной модификации β -Ca₃B₂SiO₈ он варьирует в пределах $140.9-144.2^\circ$, то в структуре высокотемпературной модификации α -Ca₃B₂SiO₈ он составляет 146.7° . Это позволяет

понять влияние температуры на форму боросиликатных псевдоцепочек: при нагревании они вытягиваются вдоль своей оси, вызывая тем самым вдоль нее сильное термическое расширение.

3.5 Твердые растворы $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ в разрезе $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8\text{--Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$

Учитывая подобие структур α - и β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, а также образование твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ на основе ромбического боросиликата $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, в настоящей работе осуществлен поиск и синтез новых твердых растворов на основе α - и β -полиморфов $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, определение областей их существования, а также изучение термического поведения твердого раствора $\text{Ca}_3\text{B}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{7.8}$ по данным порошковой терморентгенографии.

3.5.1 Синтез твердых растворов $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$

Методом твердофазных реакций с последующим плавлением синтезированы 9 поликристаллических образцов в разрезе $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{--CaSiO}_3$ системы $\text{CaO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, химический состав образцов менялся от бората $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (66.7 CaO / 33.3 B_2O_3 / 0 SiO_2 мол. %) до состава $4\text{CaO:1B}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ (57.1 CaO / 14.3 B_2O_3 / 28.6 SiO_2 мол. %). Схема синтеза образцов аналогична схеме получения β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$.

3.5.2 Пределы и характер изоморфных замещений

Определен фазовый состав твердых растворов. Анализ дифрактограмм закристаллизованных расплавов показал, что в образцах в интервале составов от 65.6 CaO / 31.2 B_2O_3 / 3.2 SiO_2 мол. % до 60 CaO / 20 B_2O_3 / 20 SiO_2 мол. % включительно формируются гомогенные твердые растворы $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0\text{--}0.74$) в результате гетеровалентного замещения $\text{B}^{3+}\text{--Si}^{4+}$ на основе моноклинного боросиликата β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, подобно ромбическим твердым растворам $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ [55, 78]. С увеличением содержания SiO_2 (> 20 мол. %) образцы становятся гетерогенными – помимо пиков тройного соединения, наблюдаются пики CaSiO_3 .

Для гомогенных твердых растворов $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ вычислены параметры элементарной ячейки (рисунок 3.7). С увеличением x параметры элементарной ячейки уменьшаются затухающе, что обусловлено замещением атомов кремния ($R_{\text{Si}} = 0.40 \text{ \AA}$) на атомы бора, которые имеют значительно меньший радиус ($R_{\text{B}} = 0.15 \text{ \AA}$). С дальнейшим увеличением $x = 0.4$ параметры

остаются практически неизменными вплоть до значения $x = 0.74$. При этом пики других фаз не появляются, что может свидетельствовать об изменении характера замещений в твердых растворах – возможно частичное упорядочение B^{3+} / Si^{4+} по четырем независимым боросиликатным псевдоцепям. Соответственно, интервал исследуемых составов был разбит на две равные части, в каждой из которых аппроксимация осуществлялась полиномами первой степени.

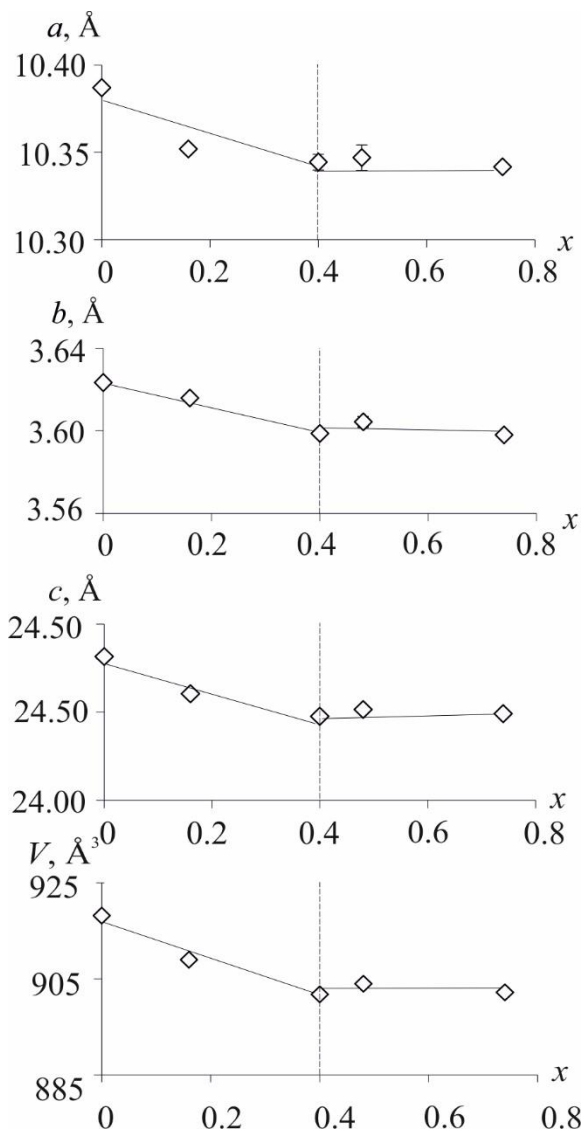


Рисунок 3.7 – Зависимость параметров элементарной ячейки и объема от состава твердых растворов $Ca_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$

3.5.3 Термическое расширение твердых растворов $Ca_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$

Терморентгенографическое исследование твердого раствора $Ca_3B_{2.4}Si_{0.6}O_{7.8}$ показало, что полиморфный переход $\beta \leftrightarrow \alpha$ в твердом растворе происходит при более высокой температуре (540 °C), чем в $Ca_3B_2SiO_8$ (490 °C) [94]. Выше 940 °C в дифракционной картине появляются пики

CaSiO_3 , что свидетельствует о твердофазном разложении твердого раствора. Заметим, что $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ начинает разлагаться при 900 °С [94].

Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки (рисунок 3.8) аппроксимировали прямыми линиями. Уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{7.8}$, 20–540 °С: $a(t) = 10.342 + 0.00015t$; $b(t) = 3.6319 + 0.000059t$; $c(t) = 24.3939 + 0.000050t$; $\beta(t) = 92.061 - 0.00066t$; $V(t) = 915.7 + 0.030524t$ и $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{7.8}$, 560–900 °С: $a(t) = 5.1892 + 0.000079t$; $b(t) = 3.6289 + 0.000086t$; $c(t) = 11.9944 + 0.0000315t$; $V(t) = 225.8 + 0.009563t$.

В результате перехода из моноклинной (β) в ромбическую (α) модификацию параметры и объем элементарной ячейки изменяются: a и c уменьшаются в два раза и объем ячейки в 4 раза. Соответственно для сравнения на рисунке 3.8 указаны приведенные параметры ячейки ($a_\beta/2 = a_\alpha$, $b_\beta = b_\alpha$ и $c_\beta/2 = c_\alpha$), объем уменьшается в 4 раза. Изменение приведенного объема составляет $\Delta V = 2.11\%$, соответственно полиморфный переход относится к первому роду и является обратимым.

Вычислены главные значения тензора термического расширения и коэффициенты вдоль кристаллографических осей (таблица 3.6). Расширение обеих полиморфных модификаций твердого раствора $\text{Ca}_3\text{B}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{7.8}$ резко анизотропно и в целом сходно по характеру и величине с расширением полиморфов $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [54]: структуры расширяются вдоль боросиликатных псевдоцепочек (вдоль оси b). В моноклинных β -фазах уменьшение с температурой нефиксированного симметрией угла моноклинности β приводит к расположению оси тензора α_{11} вблизи биссектрисы угла β и резкому возрастанию величины α_{11} , что обусловлено сдвиговыми деформациями в плоскости моноклинности [83].

Таблица 3.6 – Коэффициенты термического расширения α ($\times 10^6$ °С $^{-1}$) β - и α -полиморфов $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ с $x = 0$ и 0.4

Параметр	Монокл. фаза (β)		Ромб. фаза (α)	
	x			
	0	0.4	0	0.4
Интервал температур	(20–480 °С) [2]	(20–540 °С)	(500–900 °С) [2]	(560–900 °С)
α_{11}	15	17	9	15
α_{22}	16	16	28	24
α_{33}	–1	0	1	3
$\mu, ^\circ$	28	22	0	0
α_V	31	33	38	41
α_β	–9	–7	0	0
α_a	11	14	9 ($=\alpha_{11}$)	15 ($=\alpha_{11}$)
α_c	2	2	1 ($=\alpha_{33}$)	3 ($=\alpha_{33}$)

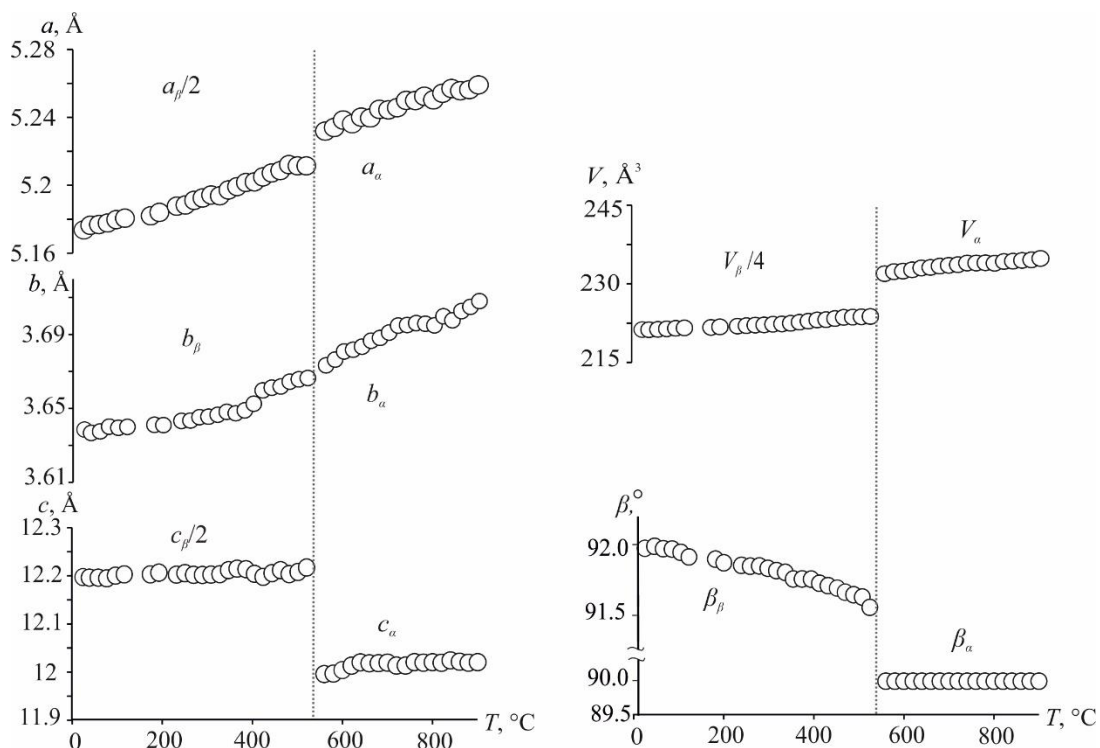


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки твердого раствора $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0.4$)

3.6 Заключение к главе 3

Исследованный фазовый переход $\beta \leftrightarrow \alpha$ - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ обратим, относится к первому роду. Определение кристаллической структуры низкотемпературной модификации β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ показывает, что главным различием структур низко- и высокотемпературной модификаций является различие в разупорядочении полиэдров TO_x ($T = \text{B}, \text{Si}; x = 3-4$) которые, будучи связанными по вершинам, формируют в структурах обеих фаз параллельные псевдоцепочки. Структура β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ демонстрирует пример ориентационного упорядочения, результатом которого является сложная сверхструктура $2a \times b \times 2c$. В направлении боросиликатных псевдоцепочек термическое расширение максимально. Обнаружен и синтезирован ряд новых твердых растворов β - $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии в интервале $0 < x < 0.74$, с повышением температуры моноклинные твердые растворы переходят в ромбические α - $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$: $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ при 490 и $\text{Ca}_3\text{B}_{2.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{7.8}$ при 540 °C. Выше 900–940 °C ромбические твердые растворы α - $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ начинают разлагаться в твердом состоянии с образованием CaSiO_3 .

Результаты, обсуждаемые в настоящей главе, представлены в работах [94] и [96].

4 Синтез, кристаллическая структура, термические и люминесцентные свойства твердых растворов



В настоящей главе изложены результаты экспериментов по допированию боросиликата $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ редкоземельными ионами, такими как Yb и Er, изучению кристаллических структур допированных фаз, термических и люминесцентных свойств, а также обсуждается влияние замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ (Er^{3+}) на кристаллическую структуру твердых растворов, а также температуру полиморфного перехода и температуру термической стабильности.

4.1 Синтез

Условия синтеза. Поликристаллические образцы $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8: x\text{Yb}$ (Er) ($x = 0.0075; 0.01; 0.0125; 0.05; 0.1; 0.15; 0.175; 0.2; 0.3; 0.5$) синтезированы методом твердофазных реакций на воздухе с последующим плавлением. В результате многоступенчатой выдержки в диапазоне температур 900–1200 °С, время выдержки 6–72 ч, последующего плавления и охлаждения расплава удалось получить однофазные образцы. Впоследствии, образцы с содержанием $x(\text{Yb}) = 0.1; 0.3$ и $x(\text{Er}) = 0.1; 0.15$ были исследованы методом порошковой терморентгенографии.

4.2 Определение кристаллической структуры

Монокристаллы $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.2; 0.3$) подходящего качества для рентгеновской дифракции были отобраны под поляризационным микроскопом. Параметры элементарной ячейки (таблица 4.1) уточнялись методом наименьших квадратов. Полученные данные об интенсивности были скорректированы с учетом эффектов Лоренца, поляризации и фона с использованием программ Bruker APEX и XPREP.

Решение и уточнение МНК кристаллических структур выполнялось в программном комплексе JANA2006 [93]. Структура была решена методом изменения знака заряда («charge flipping») [97] и уточнена в пространственной группе $Pnma$, как и для $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [55]. Попытки уточнить структуру в пространственной группе $Pna2_1$, в которой уточнен боросиликат α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, оказались безуспешными. Атомы В / Si разупорядочены и занимают одну кристаллографическую позицию. Таким образом, значения заселенностей этих позиций были приняты, согласно формуле исходного $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, равными 0.67 и 0.33 для бора и кремния соответственно. Анализ карт электронной плотности показал наличие относительно высокой

остаточной электронной плотности вокруг позиции Ca1 / Yb1, что указывало на то, что они должны быть расщеплены. Попытки уточнить кристаллическую структуру с $x = 0.3$ с использованием значений заселенности Ca и Yb, равных 0.9 и 0.1 соответственно, привели к $R_{\text{obs}} = 0.066$. Уточнение заселенности Ca и Yb без ограничений привело к снижению R_{obs} до 0.0572. В связи с этим мы предположили, что гетеровалентное замещение приводит к образованию вакансий в соответствии со схемой: $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$ (где \square – вакансия). При дальнейшем уточнении значения заселенности Ca и Yb составляли 0.85 и 0.1 соответственно, согласно схеме замещения. Таким образом, решение кристаллической структуры позволило уточнить формулу твердых растворов с $x = 0.3$ как $\text{Ca}_{2.55}\text{Yb}_{0.3}\square_{0.15}\text{B}_2\text{SiO}_8$. Стратегия уточнения для образца $x = 0.2$ была аналогична стратегии для $x = 0.3$. Параметры смещения для всех атомов уточнялись в анизотропном приближении. Координаты атомов и параметры смещения приведены в таблицах 4.2 и 4.3. Некоторые длины связей показаны в таблице 4.4.

Таблица 4.1 – Кристаллографические данные для структур твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.2, 0.3$)

Параметр	$x_{\text{Yb}} = 0.2$	$x_{\text{Yb}} = 0.3$
Химическая формула	$\text{Ca}_{2.7}\text{Yb}_{0.2}\text{B}_2\text{SiO}_8$	$\text{Ca}_{2.55}\text{Yb}_{0.3}\text{B}_2\text{SiO}_8$
M_r	320	332
Сингония, Пространственная группа		Ромбическая <i>Pnma</i>
Температура (К)		293
a , (Å)	11.9627(3)	11.9144(2)
b , (Å)	3.6279(2)	3.6079(7)
c , (Å)	5.2066(6)	5.1988(5)
V , (Å ³)	225.96	223.48
Z		4/3
Тип излучения		Mo K α
μ (мм ⁻¹)	5.13	6.45
Размер кристалла (мм)	0.06×0.09×0.20	0.10×0.12×0.13
Дифрактометр		Bruker Smart APEX
Поправка на поглощение		II Multi-scan method (SADABS; Bruker [95])
Но. измеренных, независимых и наблюдаемых рефлексов [$I > 3\sigma(I)$]	4731, 380, 236	2110, 371, 257
R_{int}	0.064	0.040
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.708	0.709
$R[F^2 > 3\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.051, 0.060, 2.62	0.057, 0.077, 3.34
Но. рефлексов	380	371
Но. параметров	46	46
ρ_{max} , ρ_{min} (e Å ⁻³)	0.79, -0.72	1.06, -0.84

$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, где F_o и F_c – измеренные и вычисленные структурные факторы

$$wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2};$$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0001F_o^2)^2]$, где $\sigma(F_o)$ – стандартные отклонения измеренных структурных факторов.

$$S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p)\}^{1/2}, \text{ где } n - \text{ количество рефлексов, а } p - \text{ число уточняемых параметров.}$$

Таблица 4.2 – Атомные координаты, параметры смещений (\AA^2) и заселенность позиций (SOF) твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$, ($x = 0.2, 0.3$)

$x = 0.2$							
Атом	Позиция Вайкова	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	SOF	
Ca1	4c	0.6566(8)	0.25	0.0960(15)	0.047(2)	0.9	
Yb1	4c	0.630(2)	0.25	0.115(4)	0.029(3)	0.0667	
T(B1/Si1)	4c	0.9124(5)	0.25	0.0748(10)	0.0584(19)	0.6667/0.3333	
O1	4c	0.8270(4)	0.25	-0.1009(9)	0.0448(18)	1	
O2	4c	0.8594(9)	0.25	0.3392(18)	0.025(3)	0.5	
O3	4c	0.9255(9)	0.25	0.3323(18)	0.024(3)	0.5	
O4	8d	0.0152(10)	0.060(5)	0.089(2)	0.076(6)	0.3333	
$x = 0.3$							
Ca1	4c	0.6604(7)	0.25	0.106(2)	0.032(2)	0.85	
Yb1	4c	0.6294(14)	0.25	0.089(5)	0.023(2)	0.1	
T(B1/Si1)	4c	0.9117(6)	0.25	0.0755(13)	0.049(2)	0.6667/0.3333	
O1	4c	0.8284(5)	0.25	-0.1009(11)	0.030(2)	1	
O2	4c	0.8611(11)	0.25	0.338(2)	0.014(3)	0.5	
O3	4c	0.9263(11)	0.25	0.329(2)	0.013(3)	0.5	
O4	8d	0.0138(11)	0.051(5)	0.089(2)	0.046(6)	0.3333	

Таблица 4.3 – Анизотропные параметры смещений атомов в кристаллической структуре твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$, ($x = 0.2, 0.3$)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$x = 0.2$						
Ca1	0.089(7)	0.0261(15)	0.0270(18)	0	0.032(2)	0
Yb1	0.050(7)	0.020(4)	0.017(4)	0	0.019(5)	0
T(B1/Si1)	0.067(4)	0.058(3)	0.050(3)	0	-0.009(3)	0
O1	0.067(4)	0.032(3)	0.036(3)	0	-0.020(3)	0
O2	0.031(7)	0.023(4)	0.020(4)	0	0.007(6)	0
O3	0.043(8)	0.018(4)	0.010(4)	0	0.001(5)	0
O4	0.038(8)	0.127(14)	0.062(9)	0.030(7)	-0.009(7)	-0.026(8)
$x = 0.3$						
Ca1	0.055(6)	0.0191(17)	0.020(2)	0	0.016(4)	0
Yb1	0.025(6)	0.018(3)	0.027(4)	0	0.006(4)	0
T(B1/Si1)	0.049(4)	0.053(4)	0.047(4)	0	-0.008(3)	0
O1	0.044(4)	0.020(3)	0.026(3)	0	-0.021(3)	0
O2	0.022(7)	0.011(5)	0.008(5)	0	0.007(6)	0

O3	0.026(8)	0.011(5)	0.003(5)	0	-0.002(6)	0
O4	0.015(7)	0.088(12)	0.035(8)	0.012(7)	-0.003(7)	-0.018(8)

Таблица 4.4 – Длины некоторых связей (Å) и баланс валентностей (BV, в.е.) в структуре $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$, ($x = 0.2, 0.3$)

Связь	$x = 0.2$		$x = 0.3$		$\Delta(d_{0.3}-d_{0.2}), \text{Å}$
	Длина, Å	BV	Длина, Å	BV	
Ca1–O2×2	2.262(8)	0.20	2.294(11)	0.18	+0.03
–O1	2.281(10)	0.38	2.272(11)	0.39	–0.01
–O1×2	2.412(6)	0.27	2.365(9)	0.30	–0.05
–O4×2	2.454(15)	0.08	2.466(17)	0.08	+0.01
–O3×2	2.478(9)	0.11	2.528(12)	0.10	+0.05
< Ca1–O> ₉	2.388		2.398		
BVS		1.72		1.72	
–O2	2.737(14)	0.06	2.678(16)	0.07	
< Ca1–O> ₁₀	2.423		2.426		
BVS		1.77		1.79	
		1.8*		1.7*	
Yb1–O4 ×2	2.18(3)	0.01	2.28(3)	0.01	–0.10
–O2 ×2	2.316(15)	0.01	2.231(17)	0.02	–0.08
–O1 ×2	2.395(15)	0.02	2.470(18)	0.02	+0.07
–O3 ×2	2.430(17)	0.01	2.350(18)	0.01	–0.08
–O3	2.47(3)	0.01	2.46(2)	0.01	–0.01
< Yb1–O> ₉	2.346		2.347		
BVS		0.12		0.12	
–O1	2.61(3)	0.01	2.568(19)	0.01	
< Yb1–O> ₁₀	2.372		2.369		
BVS		0.13		0.13	
		0.2*		0.3*	
T–O3	1.350(10)		1.331(13)		–0.02
–O1	1.372(7)		1.351(9)		–0.02
–O4	1.411(15)		1.415(16)		~0
–O2	1.516(11)		1.491(13)		–0.02
–O4	1.657(15)		1.642(17)		–0.01

* – ожидаемое значение BVS

4.3 Описание кристаллической структуры

Кристаллические структуры твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ с $x = 0.2$ и 0.3 структурно подобны ромбической фазе $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [54]. Основой структур являются разупорядоченные боросиликатные псевдоцепочки, вытянутые вдоль оси b (рисунок 4.1а).

Полиэдры Ca1/Yb1 связаны между собой по ребрам и углам и формируют трехмерный каркас (рисунок 4.1б), в которых полости заполнены боросиликатными псевдоцепочками. Согласно формуле аниона $[B_2SiO_8]^{6-}$, цепь состоит из связанных по вершинам полиэдров TO_x ($T = B, Si; x = 3-4$). Атомы B и Si заселяют одну позицию T : в случае нахождения в ней Si реализуется тетраэдр SiO_4 , в случае B – треугольник BO_3 или тетраэдр BO_4 , 3 из 4 позиций атомов кислорода заселены частично. Значения длин связей $T-O$ варьируют в пределах 1.350(10)–1.657(15) Å для $x=0.2$ и 1.331(13)–1.642(17) Å для $x=0.3$. 1.351–1.657 Å (таблица 4.4), что связано с разупорядочением B/Si. Мостиковые атомы кислорода O_4 , как и в структурах $\beta-Ca_3B_2SiO_8$, $Sr_3B_2SiO_8$ имеют значительно вытянутые эллипсоиды тепловых колебаний, что также связано с возможностью присутствия в структуре либо треугольников BO_3 , либо тетраэдров TO_4 ($T = B, Si$).

Атомы кальция и иттербия окружены девятью кислородами (рисунок 4.1в). Учитывая заселенность позиций кислорода, среднее координационное число Ca1 и Yb1 составляет 5.67 и 5.17, соответственно. Длины связей Ca–O варьируют в пределах 2.262(8)–2.478(9) Å для $x=0.2$ и 2.294(11)–2.528(12) Å для $x=0.3$. Длины связей Yb–O изменяются в диапазоне 2.18(3)–2.47(3) Å для $x=0.2$ и 2.231(17)–2.470(18) Å для $x=0.3$.

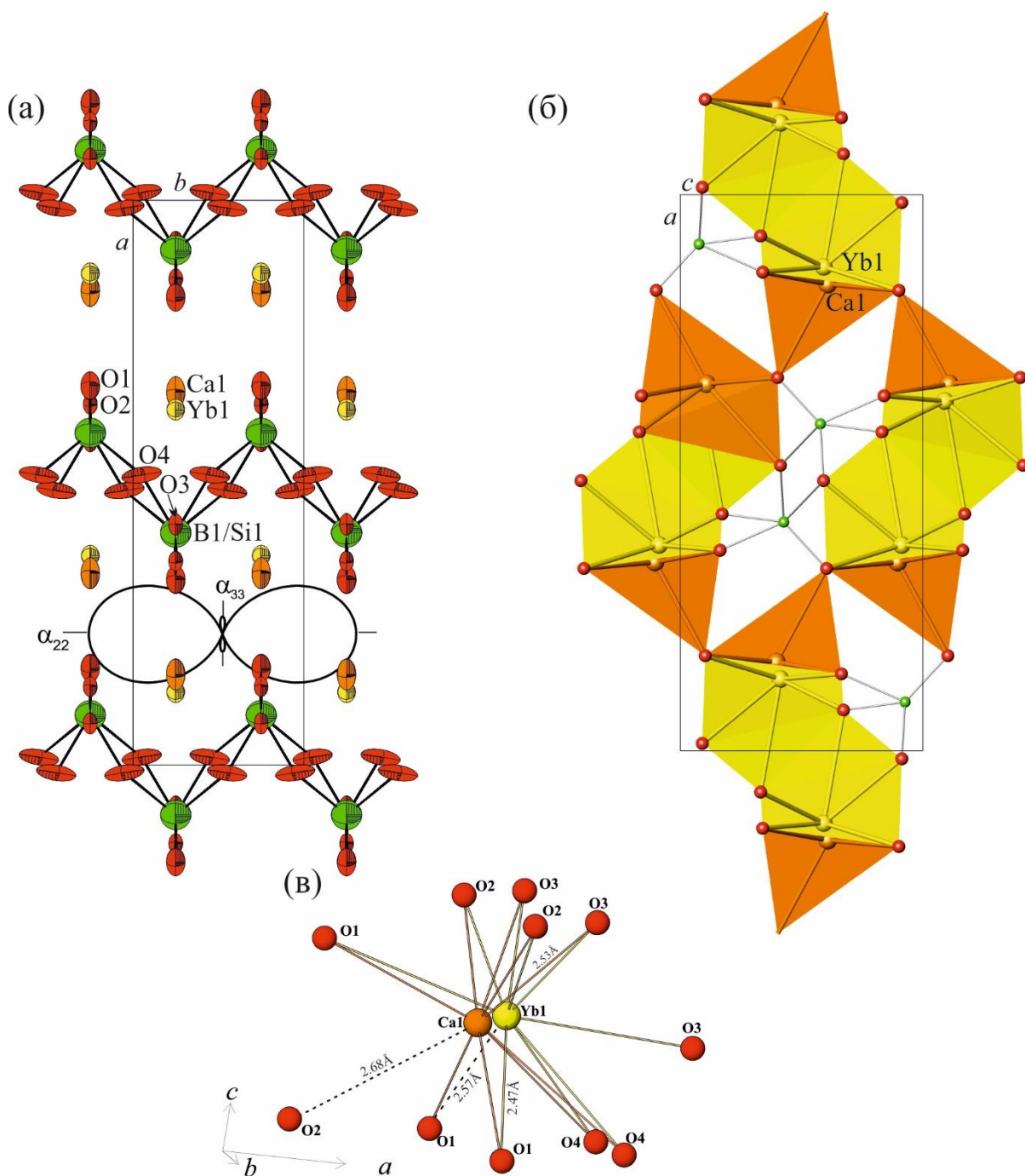


Рисунок 4.1 – Проекция кристаллической структуры $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.3$) на плоскость ab с фигурой тензора термического расширения; (б, в) координационные полиэдры атомов Ca и Yb .

4.4 Фазовый переход под влиянием катионных замещений

Твердые растворы охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 4.2). На рисунке 4.3 приведен график зависимости объема элементарной ячейки от химического состава $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$. Выявлено, что гомогенные твердые растворы Ca_{3-}

$1.5x\text{Yb}_x\text{Ca}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ на основе моноклинного $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ образуются при $x=0.0075, 0.01, 0.0125, 0.1$. При последующем замещении $\text{Ca} \rightarrow \text{Yb}$ ($x=0.15, 0.175$) происходит полиморфный переход из моноклинной в ромбическую фазу через область несмесимости. Данные образцы содержат оба полиморфа, различающиеся по составу, а также примесь силиката $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, с рентгенограммой подобной $\text{Ca}_2\text{Er}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (PDF # 27-1054) и $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (PDF # 28-228).

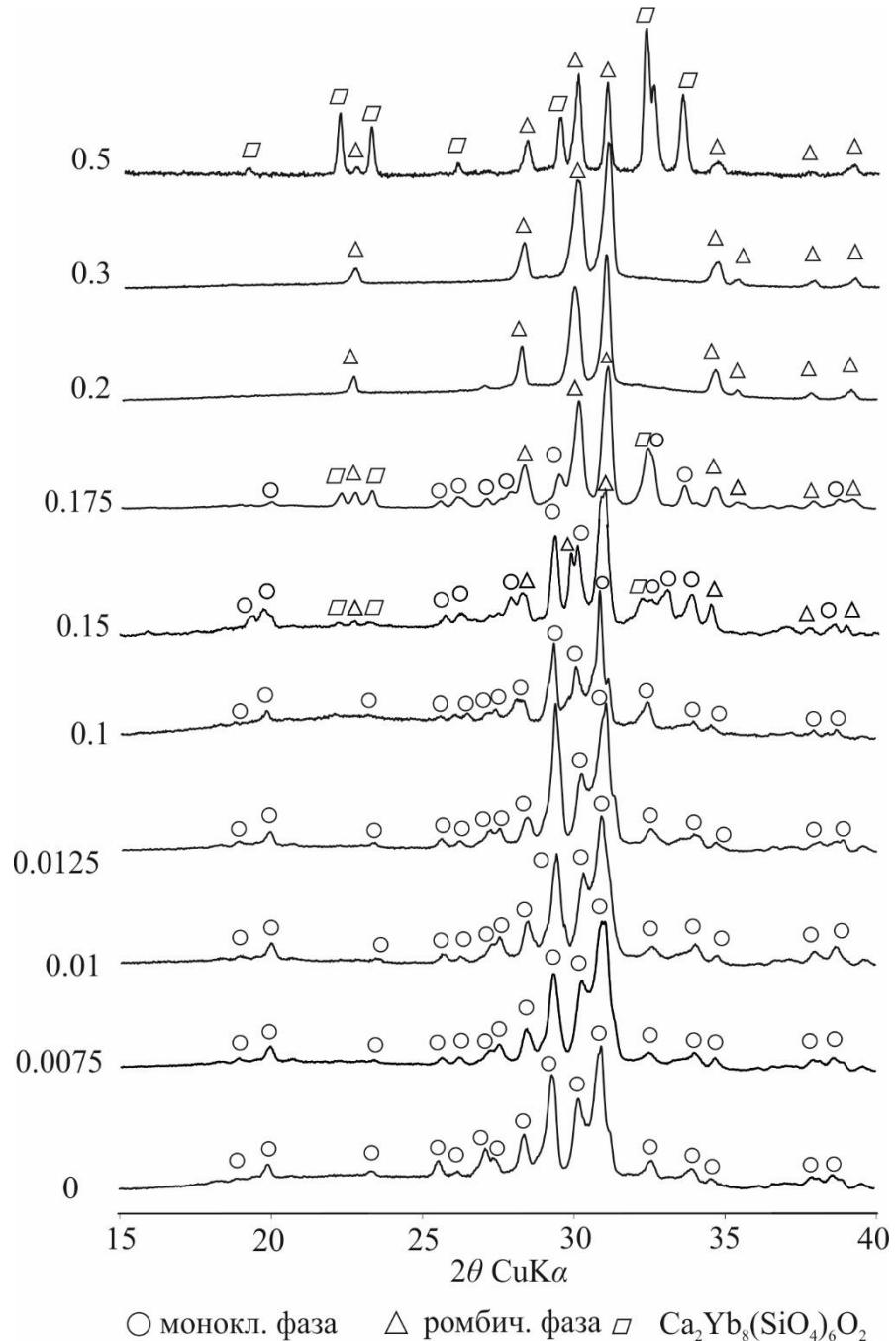


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы образцов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{Ca}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.0075; 0.01; 0.0125; 0.1; 0.15, 0.175, 0.2, 0.3, 0.5$)

Гомогенные твердые растворы на основе ромбической модификации $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ обнаружены при $x = 0.2, 0.3$. При последующем увеличении содержания ионов иттербия ($x=0.5$)

наблюдается двухфазная область – происходит образование ромбического $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$, а также $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Состав $x \approx 0.125$ определен как предел образования моноклинных твердых растворов. Это значение определено как половина интервала между двумя образцами, один из которых является моноклинной фазой ($x = 0.1$), а второй двухфазным образцом ($x = 0.15$). По аналогии найден предел образования гомогенных твердых растворов ромбической сингонии ($x \approx 0.187-0.4$).

Таким образом, сделан вывод, что твердые растворы $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ с $0 \leq x < 0.125$ имеют моноклинную сингонию, в то время как твердые растворы составов $0.187 < x < 0.4$ – ромбическую.

С увеличением содержания ионов Yb наблюдаются значительные изменения в параметрах элементарной ячейки a и b . Данный факт коррелирует с значительным изменением значений длин связи Ca–O (таблица 4.4), которые расположены в плоскости bc (например, $\Delta(\text{Ca}-\text{O}3) = 0.05 \text{ \AA}$), больше, чем для связей, расположенных в плоскости ac ($\Delta(\text{Ca}-\text{O}4) = 0.01 \text{ \AA}$). Также термическое расширение твердых растворов максимально вдоль оси b (рисунок 4.1б).

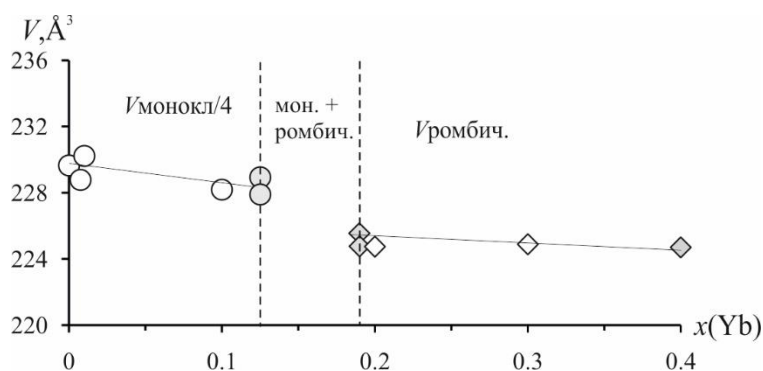


Рисунок 4.3 – Зависимость объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ от содержания Yb (ат. %). Объем моноклинной ячейки ($2a \times b \times 2c$) для составов $0 \leq x < 0.125$ разделен на 4. Значения объема моноклинной модификации показаны кружками, ромбической – ромбами.

Значки, закрашенные серым цветом, обозначают значения в пределах области несмесимости твердых растворов.

В серии твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ при увеличении содержания ионов Er^{3+} также происходит обратимый полиморфный переход (моноклинный \leftrightarrow ромбический), но отличается количество допанта, необходимого для осуществления перехода. При $x = 0-0.125$ твердые растворы имеют моноклинную сингонию и структурно подобны модификации β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. При дальнейшем замещении $\text{Ca} \rightarrow \text{Er}$, происходит полиморфный переход из моноклинной в ромбическую ячейку ($\beta \rightarrow \alpha$), по-видимому, через двухфазную область $x \approx 0.125-0.16$, аналогично переходу в твердых растворах $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$, в области $x \approx 0.16-0.25$ образуются гомогенные твердые растворы на основе ромбической модификации α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. С

последующим увеличением количества ионов эрбия ($x=0.3$) помимо основной фазы образуется силикат $\text{Ca}_2\text{Er}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Количество допанта, при котором происходит полиморфный переход снижается, что обусловлено бóльшим радиусом эрбия ($R_{\text{крист}} = 1.140 \text{ \AA}$) по сравнению с иттербием ($R_{\text{крист}} = 1.008 \text{ \AA}$).

При замещении $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{REE}^{3+} + \square$ объем элементарной ячейки уменьшается как для моноклинных, так и для ромбических твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, где ($\text{REE} = \text{Yb}, \text{Er}$) (рисунок 4.3). Данный факт можно также объяснить бóльшим различием в радиусах атомов Ca и Yb, чем Ca и Er. Для к. ч. =6: $R_{\text{крист}}(\text{Ca}) = 1.14 \text{ \AA}$ и $R_{\text{крист}}(\text{Yb}) = 1.008 \text{ \AA}$, $R_{\text{крист}}(\text{Er}) = 1.140 \text{ \AA}$ в соответствии с [98].

4.5 Термическое поведение твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$

Твердые растворы $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$. Термическое расширение твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ составов $x=0.1, 0.3$ и полиморфный переход из моноклинной в ромбическую ячейку изучены методами *in situ* методом высокотемпературной терморентгенографии и методом ДСК.

Твердый раствор $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\square_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ состава $x=0.1$ (рисунок 4.4) с моноклинной ячейкой ($2a \times b \times 2c$) существует как гомогенная фаза при нагревании до $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Выше данной температуры рефлексы с нечетными индексами hkl исчезают и появляются новые рефлексы, характеризующие ромбическую модификацию (рисунок 4.4а, пунктирная линия). Наблюдается скачок параметров элементарной ячейки – происходит сокращение ячейки по a и c -осям в 2 раза. Таким образом, осуществляется полиморфный переход из моноклинной в ромбическую ячейку. После охлаждения ромбическая фаза возвращается в моноклинную, что говорит об обратимости данного полиморфного перехода.

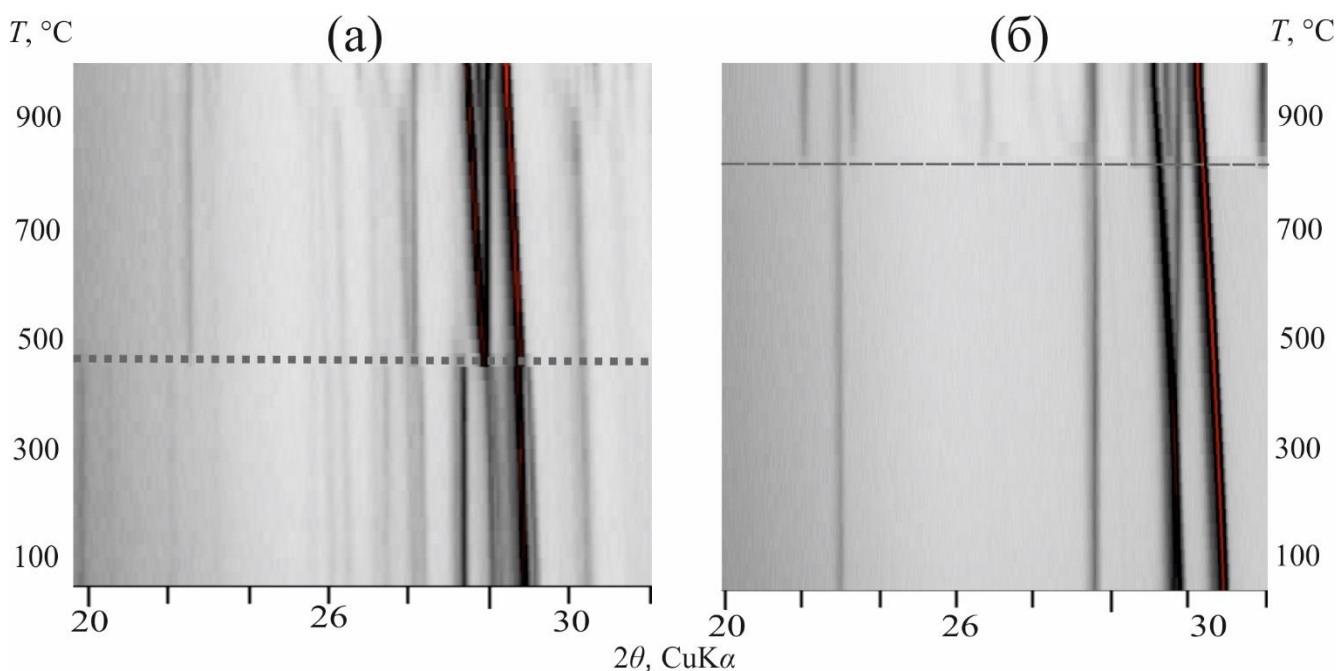


Рисунок 4.4 – Дифракционная картина $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$: (а) $x = 0.1$, (б) $x = 0.3$. Пунктирной линией показана температура фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$, а штриховой линией – температура начала твердофазного разложения с выделением $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

В отличие от твердого раствора с $x = 0.1$, в образце состава $\text{Ca}_{2.55}\text{Yb}_{0.3}\text{B}_2\text{SiO}_8$ не происходит исчезновения или появления рефлексов в температурном диапазоне 20–800 °C (рисунок 4.4б). При дальнейшем нагревании на рентгенограмме появляются рефлексы силиката $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ при температурах 900 °C и 800 °C для $x=0.1$ и 0.3, соответственно (рисунок 4.4а и б, штриховая линия), что говорит о начале разложения твердых растворов.

Для твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) выполнено исследование термического поведения методом ДСК. На кривых ДСК содержатся эндотермические эффекты соответствующие: (1) полиморфному переходу для состава $x=0.1$ при 420 °C и для состава $x = 0.15$ при 387 °C; (2) начало разложения $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ с формированием $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, при 830 °C, 830 °C и 806 °C для образцов $x = 0.1, 0.2$, и 0.3, соответственно; (3) плавление при 1061 °C, 1054 °C, 1031 °C, и 966 °C для образцов $x = 0.1, 0.15, 0.2$ и 0.3, соответственно.

Твердые растворы $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$. По данным терморентгенографии образец $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ состава $x=0.1$ с моноклинной ячейкой ($2a \times b \times 2c$) существует как гомогенная фаза при нагревании до 420 °C. Выше данной температуры рефлексы с нечетными индексами hkl исчезают и появляются новые рефлексы, характеризующие ромбическую модификацию. Наблюдается скачок параметров элементарной ячейки – происходит сокращение ячейки по a и c -осям в 2 раза. Таким образом, осуществляется полиморфный переход из моноклинной в

ромбическую ячейку. После охлаждения ромбическая фаза возвращается в моноклинную, что говорит об обратимости данного полиморфного перехода.

В отличие от моноклинного твердого раствора ($x = 0.1$), твердый раствор состава $x = 0.15$ имеет ромбическую сингонию и не претерпевает полиморфных переходов в исследуемом температурном диапазоне.

4.6 Термическое расширение твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$

Параметры элементарной ячейки определены для моноклинного и ромбического полиморфов твердого раствора $\text{Ca}_{2.85}\text{Yb}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$ в диапазонах температур 20–440 °С и 450–900 °С, соответственно (рисунок 4.5). Для твердого раствора с ромбической сингонией $\text{Ca}_{2.55}\text{Yb}_{0.3}\text{B}_2\text{SiO}_8$ определены параметры в температурном диапазоне 20–800 °С. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки аппроксимированы линейно (таблица 4.5). Главные значения тензора термического расширения твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($\text{REE} = \text{Er}, \text{Yb}$) приведены в таблице 4.6.

Параметр b моноклинной ячейки резко возрастает с температурой в образце β - $\text{Ca}_{2.85}\text{Yb}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$ (рисунок 4.5а), в то время как параметры a и c увеличиваются незначительно, а угол моноклинности β уменьшается. При температуре около 450 °С наблюдается заметный скачок значений параметров и объема ячейки, в особенности для параметра a и угла β . Данный факт означает, что полиморфный переход из моноклинной в ромбическую ячейку является фазовым переходом первого рода. При охлаждении ромбическая фаза обратно переходит в моноклинную, что доказывает обратимость фазового перехода.

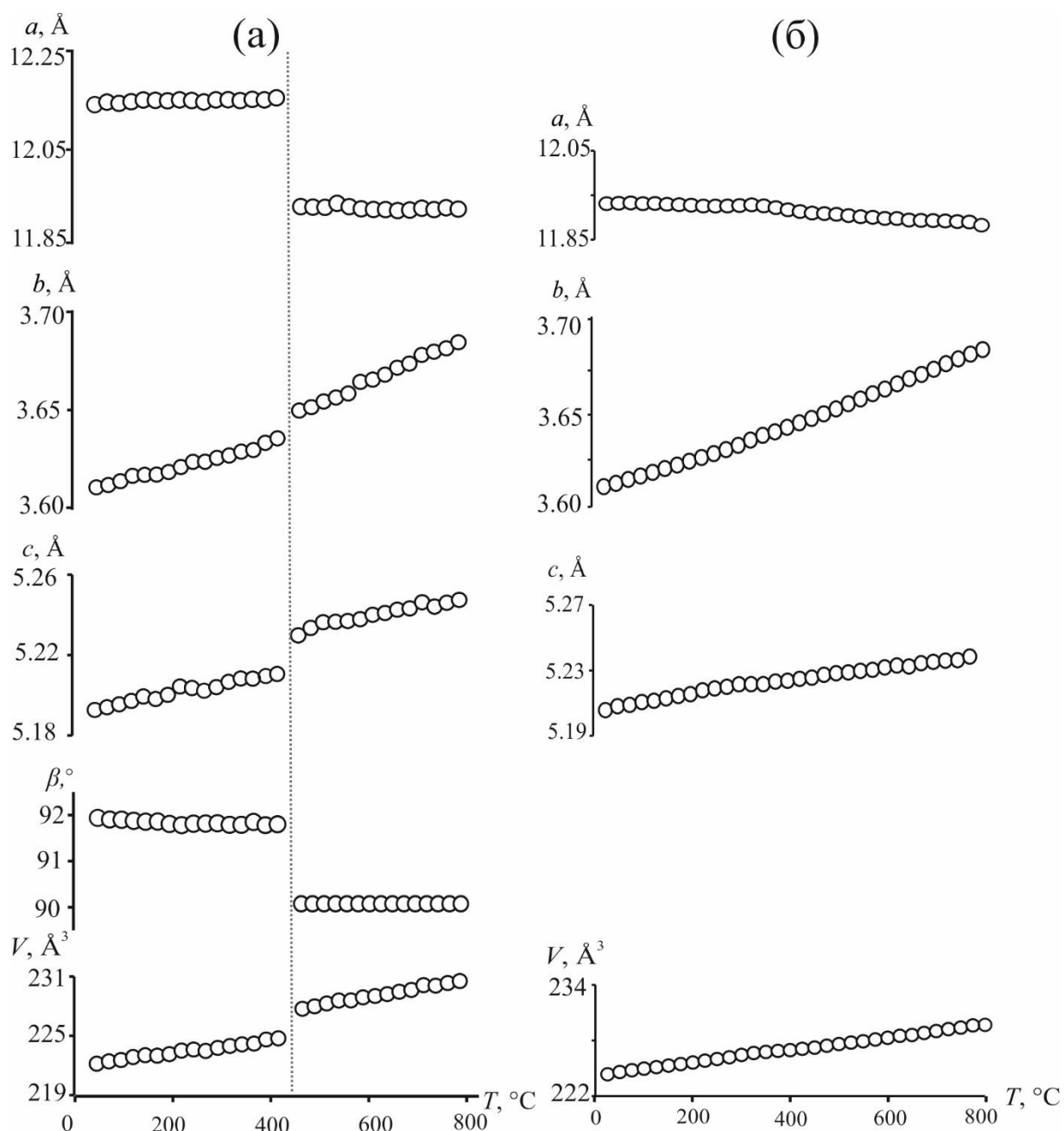


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, (a) $x = 0.1$ и (б) $x = 0.3$.

Таблица 4.5 – Уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$.

$\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$			
Состав	$x = 0.1$		$x = 0.3$
Параметр	Моноклинная фаза (20–440 °C)	Ромбическая фаза (450–800 °C)	Ромбическая фаза (20–800 °C)
$a, \text{Å}$	$24.3092(3) + 0.000043(1)t$	$11.941(4) - 0.00002(6)t$	$11.9473(1) - 0.00004094(4)t$
$b, \text{Å}$	$3.6081(5) + 0.000061(2)t$	$3.597(1) + 0.000109(2)t$	$3.6084(4) + 0.00009476(1)t$

$c, \text{Å}$	$10.382(2) + 0.0000958(8)t$	$5.208(2) + 0.000050(3)t$	$5.20569248(2) + 0.00004592(1)t$
$\beta, ^\circ$	$91.92(2) - 0.00037(7)t$	–	–
$V, \text{Å}^3$	$910.0(3) + 0.026(1)t$	$223.7(1) + 0.0086(2)t$	$224.43130(16) + 0.00706179(6)t$
$\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$			
	$x = 0.1$		$x = 0.15$
	Моноклинная фаза (30–440 °C)	Ромбическая фаза (450–990 °C)	Ромбическая фаза (30–990 °C)
$a, \text{Å}$	$24.3095(3) + 0.000077(1)t$	$11.949(4) + 0.000002(6)t$	$11.9206(1) - 0.000045(4)t$
$b, \text{Å}$	$3.623(5) + 0.000069(2)t$	$3.610(1) + 0.000105(2)t$	$3.6103(4) + 0.000102(1)t$
$c, \text{Å}$	$10.360(2) + 0.00012(8)t$	$5.198(2) + 0.000054(3)t$	$5.2108(2) + 0.00004558(1)t$
$\beta, ^\circ$	$91.92(2) - 0.0003(1)t$	–	–
$V, \text{Å}^3$	$911.9(3) + 0.031(1)t$	$224.22(10) + 0.0090(2)t$	$224.36(16) + 0.009015(2)t$

Таблица 4.6 – Главные значения тензора термического расширения α ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($\text{REE} = \text{Er}, \text{Yb}$)

Фаза	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_β	α_a	α_b	α_c	α_V	$^*\mu_{a1}$	Интервал, ΔT °C	Ссылки
Высокотемпературный ромбический полиморф											
$\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	0.8	28	9	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	38	–	500–900	[94]
$\alpha\text{-Ca}_{2.85}\text{Er}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$	0	27	10	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	37	–	450–990	**
$\alpha\text{-Ca}_{2.78}\text{Er}_{0.15}\text{B}_2\text{SiO}_8$	4	26	9	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	39	–	30–990	**
$\alpha\text{-Ca}_{2.85}\text{Yb}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$	-2	30	9	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	37	–	450–800	[99]
$\alpha\text{-Ca}_{2.55}\text{Yb}_{0.3}\text{B}_2\text{SiO}_8$	-3	26	9	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	32	–	20–800	[99]
Низкотемпературный моноклинный полиморф											
$\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	-1	16	15	-9	2	16	11	30	28	20–480	[94]
$\beta\text{-Ca}_{2.85}\text{Er}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$	2	19	12	-3	3	19	12	34	17	30–420	**
$\beta\text{-Ca}_{2.85}\text{Yb}_{0.1}\text{B}_2\text{SiO}_8$	0.6	17	11	-4	2	17	9	28	20	20–440	[99]

* μ_{a1} – угол между кристаллографической осью a и осью тензора α_{11}

** Для удобства сравнения, кристаллографическая установка для $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ изменена по сравнению с исходной.

Термическое расширение твердых растворов резко анизотропно и в целом сходно по характеру и величине с расширением полиморфов $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [94] и твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ [99]: все структуры максимально расширяются вдоль боросиликатных псевдоцепочек (α_b). Ромбические твердые растворы $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x(\text{Yb}, \text{Er}) = 0.1$, 450–990 °C и $x(\text{Er}) = 0.15$, $x(\text{Yb}) = 0.3$), расширяются наиболее интенсивно вдоль оси b подобно $\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [94] и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [55], несмотря на то, что подобное расширение несвойственно цепочечным структурам. Причиной подобной анизотропии являются шарнирные деформации

[17, 83]. Если при нагревании структура расширяется в одном направлении, тогда в перпендикулярном направлении она должна слегка сжиматься. В случае боросиликатов, если структура расширяется вдоль псевдоцепи [010], она слабо расширяется в перпендикулярной плоскости ac . В моноклинных твердых растворах уменьшение с температурой нефиксированного симметрией угла моноклинности β приводит к повышению анизотропии расширения плоскости моноклинности ac : значения α_{33} возрастают, приближаясь к значениям α_{22} (таблица 4.6), угол μ_{a1} (между кристаллографической осью a и осью тензора α_{11}) составляет 20–30°, что, по-видимому, обусловлено сдвиговыми деформациями в данной плоскости. Объемное расширение ромбических твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($\text{REE} = \text{Er}, \text{Yb}$) несколько выше по сравнению с моноклинными.

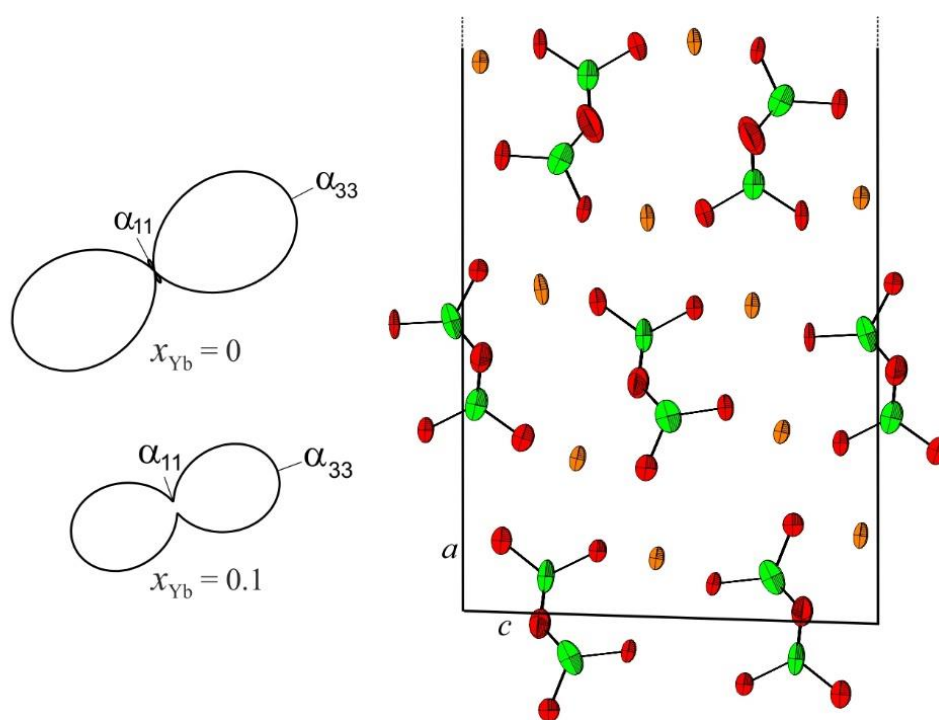


Рисунок 4.6 – Кристаллическая структура $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ в сравнении с фигурой тензора термического расширения $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.1$).

Фазовый переход $\beta \leftrightarrow \alpha$. Температуры полиморфного перехода твердых растворов, определенные по данным терморентгенографии и ДСК, хорошо согласуются между собой. На рисунке 4.7 показано, что замещение $\text{Ca} \rightarrow \text{Yb}$ приводит к снижению температуры фазового перехода. По данным ДСК переход $\beta \leftrightarrow \alpha$ происходит при 490 °С в недопированном $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$; в моноклинном твердом растворе ($x = 0.1$) температура перехода снижается до 420 °С; в

двухфазном образце ($x = 0.15$) переход происходит при 390°C ; в то время как образец с $x = 0.3$ является ромбическим в исследуемом интервале температур. Результаты терморентгенографического исследования указывают на то, что фазовый переход первого рода от моноклинной к ромбической модификации в образце с $x = 0.1$ происходит при $450 \pm 5^\circ\text{C}$. Отражения $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ появляются при температуре около 800°C (рисунок 4.4а, пунктирная линия).

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

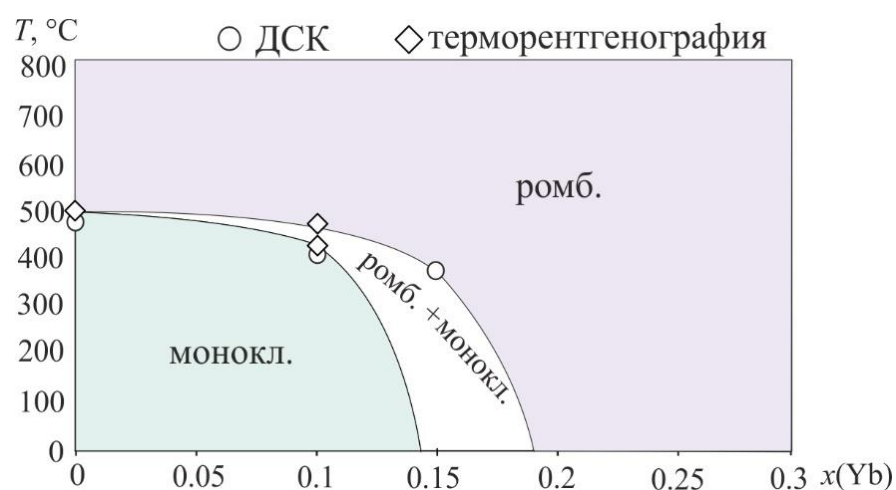


Рисунок 4.7 – Схема полиморфного перехода в $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$

4.7 Спектрально-оптические свойства

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Образцы $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ составов $x = 0.1$ и 0.15 исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при различных температурах образцов. Как видно из рисунка 4.8, при превышении температуры до 400°C наблюдается заметное изменение в спектрах КРС образца с $x = 0.1$ и менее значительное – образца с $x = 0.15$.

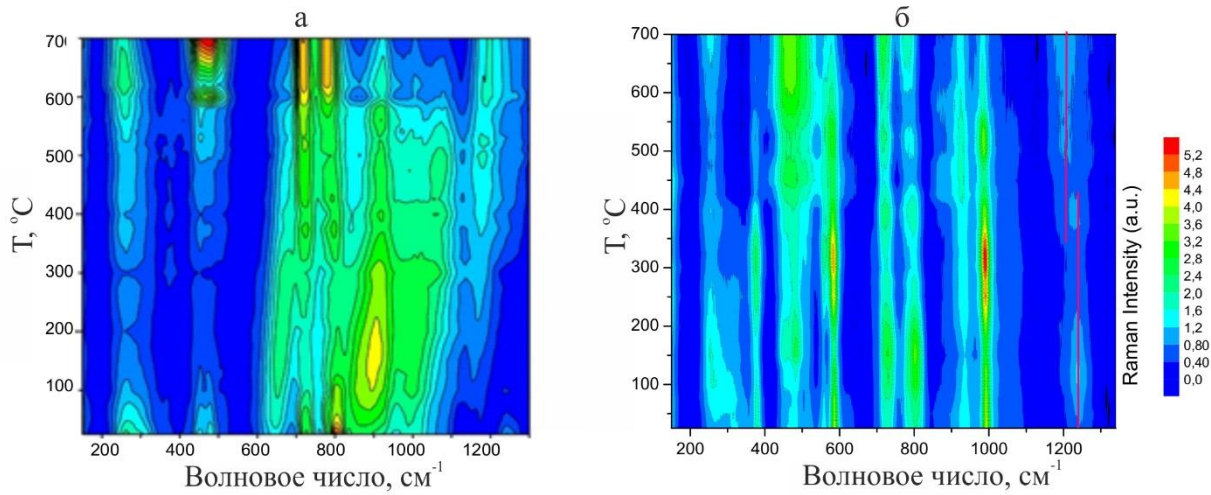


Рисунок 4.8 – Карта интенсивности КРС при различных температурах образца $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$, (a) $x = 0.1$ и (b) $x = 0.15$.

Для удобства восприятия на рисунке 4.9 представлены спектры КРС при температурах 300 и 500 °C для $x = 0.1$ (рисунок 4.9а) и 0.15 (рисунок 4.9б) соответственно.

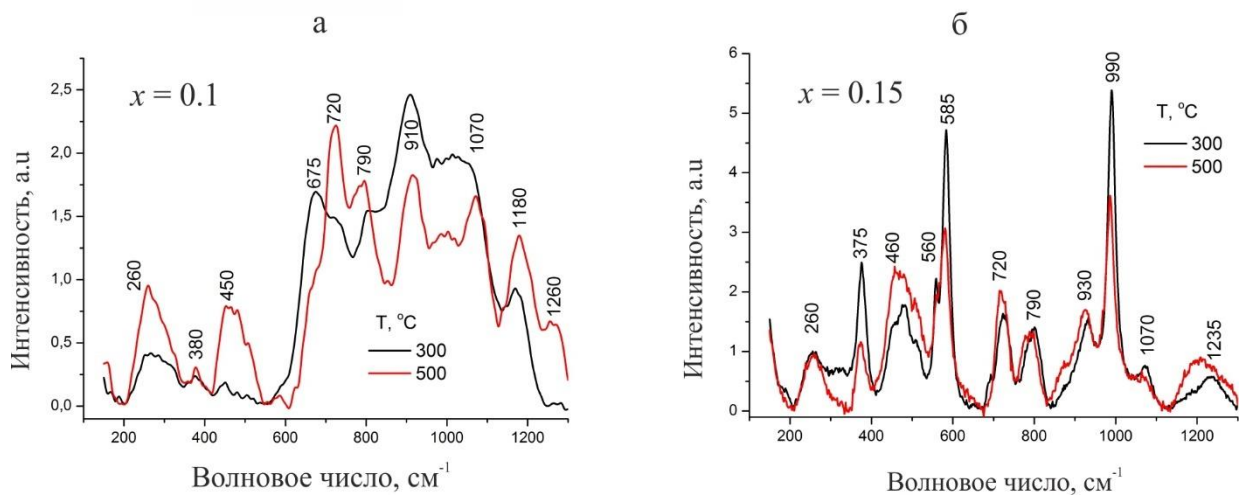


Рисунок 4.9 – Спектры КРС при температурах 300 и 500 °C для $x = 0.1$ (а) и 0.15 (б)

Из рисунка 4.9 хорошо видно, что в образце $x = 0.1$ происходит перестройка структуры с увеличением температуры, а в образце $x = 0.15$ не наблюдается заметных изменений в спектрах КРС, что подтверждает данные терморентгенографического эксперимента. В частности, при увеличении температуры образца $x = 0.1$ с моноклинной фазой выше 420 °C происходит переход в ромбическую, о чем свидетельствует появление в спектре КРС полос, характерных для ромбической фазы: полоса в области 450 cm^{-1} соответствует колебаниям Si–O–Si и Si–O–B; полосы в области 250 cm^{-1} , 790 cm^{-1} и 1235 cm^{-1} соответствуют колебаниям треугольников бора

ВО₃. Согласно [100] основными структурными единицами силикатной матрицы являются тетраэдры [SiO₄], которые связываются друг с другом через мостиковый кислород. Полосы КРС в диапазоне 800-1100 см⁻¹ можно отнести колебаниям тетраэдров с различным количеством немостикового кислорода, а в области 1200 см⁻¹ – тетраэдры с мостиковым кислородом. Таким образом, данные спектроскопии хорошо согласуются с терморентгенографическими данными, демонстрируя переход моноклинной фазы в ромбическую при нагревании выше 420 °С. Нагревание же образца с ромбической фазой ($x = 0.15$) демонстрирует лишь снижение интенсивности полос групп в области 375, 585 и 990 см⁻¹, соответствующих трансляционным, деформационным и симметричным валентным колебаниям ВО₃ групп [101, 102]. Снижение интенсивности симметричных колебаний треугольников бора с ростом температуры связано с термическим разупорядочением структуры.

Спектры поглощения и люминесценции

Спектры поглощения (рисунок 4.10а) Ca_{3-1.5x}Yb_x□_{0.5x}B₂SiO₈ демонстрируют пик в спектральной области 900–1000 нм, который соответствует электронному переходу ²F_{7/2} – ²F_{5/2} ионов иттербия (III). Эта полоса поглощения образована переходами между нижним шарковским подуровнем основного состояния ²F_{7/2} и подуровнем возбужденного состояния ²F_{5/2}. Положение края оптического поглощения всех образцов лежит в области 350 нм. Введение различных концентраций иттербия не влияет на ширину запрещенной зоны.

Спектры поглощения Ca_{3-1.5x}Er_x□_{0.5x}B₂SiO₈ представлены на рисунке 4.10б. Из рисунка видно, что полосы поглощения ионов эрбия регистрируются только для образцов, концентрация активных ионов которых начинается с 0.1 и монотонно коэффициент поглощения увеличивается с ростом концентрации ионов эрбия. Наблюдаемые в спектре поглощения полосы соответствуют переходам электронов с основного уровня ⁴I_{15/2} на возбужденные уровни ионов эрбия: ⁴I_{15/2}–⁴G_{11/2} (378 нм), ⁴I_{15/2}–²G_{9/2} (407 нм), ⁴I_{15/2}–⁴F_{5/2} (451 нм), ⁴I_{15/2}–⁴F_{7/2} (488 нм), ⁴I_{15/2}–⁴H_{11/2} (521 нм), ⁴I_{15/2}–⁴S_{3/2} (543 нм), ⁴I_{15/2}–⁴F_{9/2} (652 нм), ⁴I_{15/2}–⁴I_{9/2} (800 нм), ⁴I_{15/2}–⁴I_{11/2} (974 нм) и ⁴I_{15/2}–⁴I_{13/2} (1532 нм).

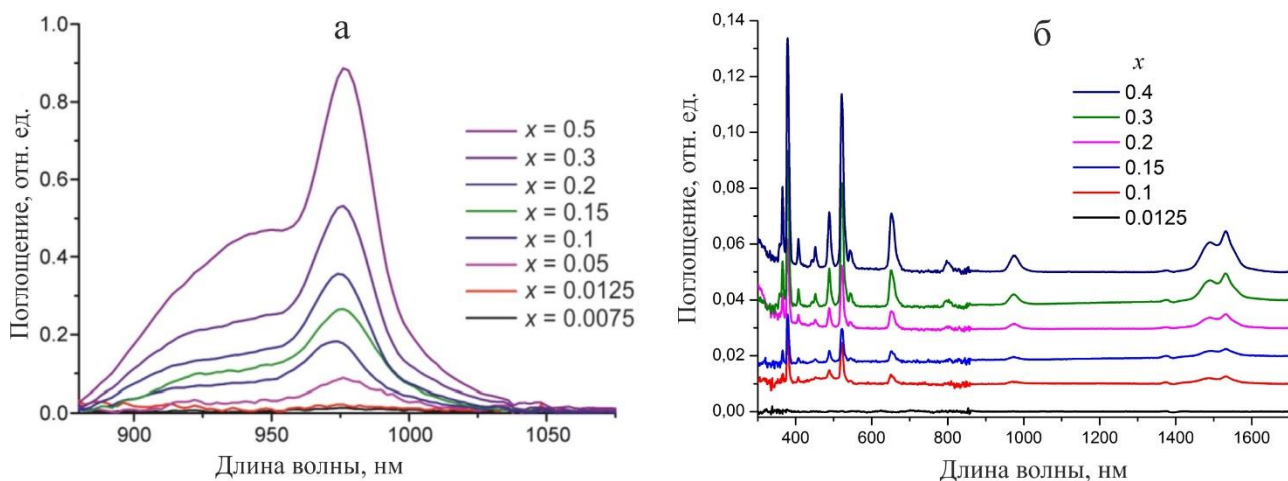


Рисунок 4.10 – Спектры поглощения твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REExB}_2\text{SiO}_8$,
а – $\text{REE}=\text{Yb}$, б – $\text{REE}=\text{Er}$

Накачка в полосу поглощения иттербия приводит к появлению сильной люминесценции с максимумом при 975 нм и плечом около 1000 и 1025 нм, что связано с электронным переходом ${}^2\text{F}_{5/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$ ионов иттербия (рисунок 4.11а). Интенсивность свечения возрастает вместе с концентрацией ионов иттербия.

Спектры фотолюминесценции $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ при возбуждении в полосу поглощения 377 нм представлены на рисунке 4.11б. Спектры характеризуются крайне низкой интенсивностью полос люминесценции ионов эрбия по сравнению с собственной люминесценцией матрицы. Такая слабая люминесценция может быть обусловлена низкой вероятностью излучательных переходов и высокой вероятностью безызлучательной релаксации возбужденных состояний активных ионов и/или миграции энергии между ними. Вероятность миграции энергии в основном определяется расстоянием между активными ионами, а вероятность безызлучательной релаксации величиной энергетических зазоров между возбужденными состояниями и энергией фононов. В полученных спектрах фотолюминесценции к излучению ионов Er^{3+} можно отнести линию с центром около 550 нм, соответствующую переходу ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$. Широкая полоса в диапазоне 400–500 нм относится к собственной люминесценции кристаллической матрицы.

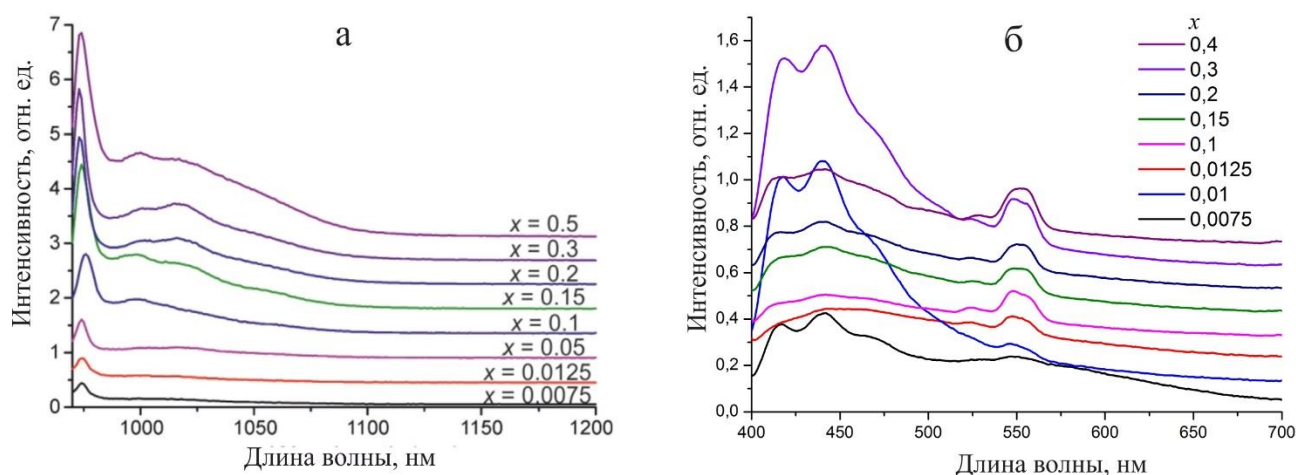


Рисунок 4.11 – Спектры люминесценции твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$,
а – $\text{REE}=\text{Yb}$, б – $\text{REE}=\text{Er}$

Для изучения влияния концентрации допанта на люминесцентные свойства, рассчитана интегральная интенсивность люминесценции для всех образцов. Полученные значения представлены в виде зависимости представленной на рисунке 4.12. Как правило, существует оптимальная концентрация редкоземельных ионов, которой соответствует максимальная интенсивность свечения. После достижения оптимальной концентрации интенсивность люминесценции начинает снижаться при увеличении содержания ионов допанта. Однако изученные образцы демонстрируют другое поведение: интенсивность свечения возрастает монотонно с концентрацией легирования и не проявляет концентрационного тушения. Вероятно, отсутствие эффекта концентрационного тушения при высоких концентрациях ионов Yb^{3+} связано с большим расстоянием между соседними активирующими ионами в боросиликате $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [103]. На рисунке 4.12б приведена зависимость интенсивности данного перехода от концентрации ионов Er^{3+} в образце $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$. Видно, что увеличение числа активных ионов приводит к увеличению интенсивности люминесценции, при этом явление концентрационного тушения не наблюдается вплоть до достаточно высоких концентраций легирования $x(\text{Er}) = 0.4$.

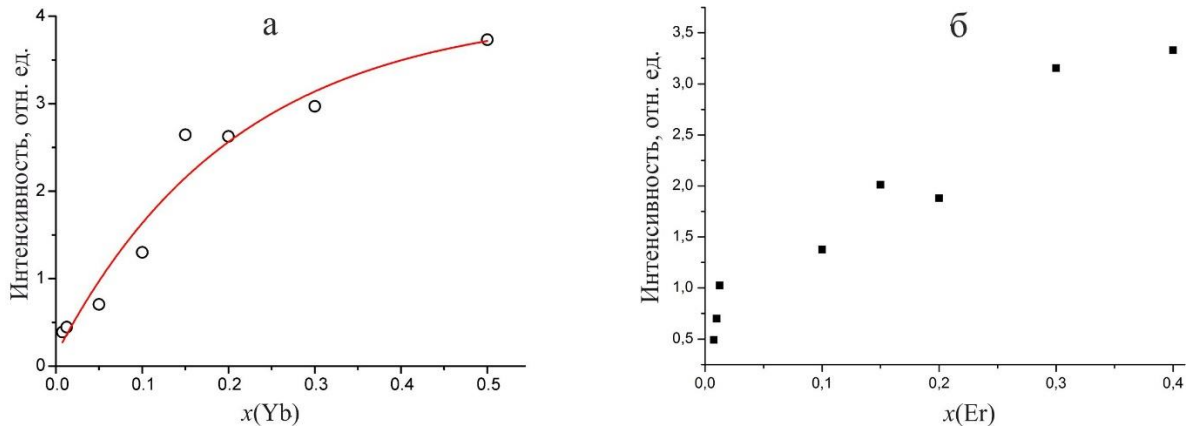


Рисунок 4.12 – Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации REE^{3+} в твердых растворах, а – $REE=Yb$, б – $REE=Er$

Затухание люминесценции концентрационной серии $Ca_{3-1.5x}Yb_xB_2SiO_8$ было измерено путем мониторинга наиболее заметного перехода при $\lambda_{em} = 975$ нм. Свечение было возбуждено $\lambda_{ex} = 950$ нм излучения. Все экспериментальные кривые демонстрируют экспоненциальное поведение:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_f}}$$

где τ_f - наблюдаемое время жизни уровня ${}^2F_{5/2}$.

Полученные времена жизни вместе с ошибками показаны на рисунке 4.13. Время жизни уровня ${}^2F_{5/2}$ значительно варьируется, и монотонная зависимость от концентрации ионов иттербия отсутствует. Такое поведение, вероятно, объясняется различным фазовым составом образцов с разными концентрациями Yb^{3+} . Известно, что фазовые переходы сильно влияют на время жизни легирующих редкоземельных элементов.

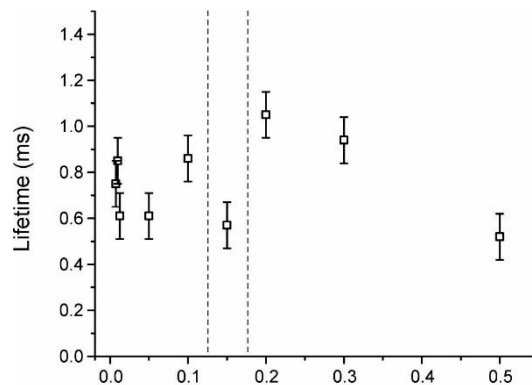


Рисунок 4.13 – Зависимость времени жизни уровня ${}^2F_{5/2}$ от концентрации Yb^{3+}

4.8 Заключение к главе 4

Синтезированы две новые серии твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, где $\text{REE} = \text{Yb}$, Er . Выяснено, что при увеличении содержания ионов REE^{3+} происходит обратимый полиморфный переход (моноклинный \leftrightarrow ромбический). При малом количестве допанта твердые растворы имеют моноклинную сингонию и структурно подобны модификации β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. При увеличении количества допирующего иона твердые растворы структурно подобны модификации α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и имеют ромбическую сингонию.

Аналогичный полиморфный переход происходит с увеличением температуры. Методами терморентгенографии и ДСК определены температуры полиморфных переходов. Также выяснено, что гетеровалентное замещение снижает температуру перехода.

Выявлено, что с увеличением радиуса катиона при гетеровалентном замещении понижается как температура полиморфного перехода моноклинный \leftrightarrow ромбический, так и количество редкоземельного иона, необходимого для осуществления перехода.

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

Результаты, обсуждаемые в настоящей главе, опубликованы в работах [99] и [104].

5 Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$

В данной главе представлены результаты синтеза, исследования кристаллической структуры и термического расширения боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$. Данная фаза впервые была обнаружена в [51], где приведены параметры элементарной ячейки двух его модификаций, низкотемпературной (β) и высокотемпературной (α), даны их порошковые рентгенодифракционные данные. Впоследствии в [52] было исследовано фазообразование этого боросиликата, там же была переопределена элементарная ячейка обеих модификаций. Позже в [105] выполнено содопирование соединения и показано, что полученный материал является люминофором. В [6] исследованы биоактивные свойства материала. Однако ни в одной из работ кристаллическая структура не была расшифрована.

5.1 Синтез

Поликристаллический образец $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ получен методом твердофазных реакций из стехиометрической смеси SiO_2 , H_3BO_3 и предварительно просушенного CaCO_3 (600 °C / 3 ч). Смесь была перетерта в яшмовой ступке до гомогенизации и затем спрессована в таблетки, которые были выдержаны при температуре 900–1600 °C. Данные порошковой дифракции согласовывались с данными для $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ [51, 52] (PDF ## 45-1). Таким образом, нам удалось получить низкотемпературную модификацию $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$. В образце присутствовало небольшое количество CaO (PDF ## 37-1497) – наблюдались 2 пика в диапазоне углов $2\theta = 20\text{--}60^\circ$. В дальнейшем образец был исследован методами ДСК, порошковой рентгенографии и методом Ритвельда. Для получения образцов пригодных для рентгеноструктурного анализа таблетки были выдержаны при 1600 °C в течении 3 часов. В результате зерна значительно укрупнились и стало возможным отобрать образцы пригодные для монокристалльного рентгеноструктурного исследования.

5.2 Рентгендифракционные исследования

Монокристаллы были отобраны под оптическим поляризационным микроскопом и приклеены на стеклянную нить. Отобранные кристаллы были невысокого качества и демонстрировали свою неоднородность в поляризованном свете.

Автоматическая процедура индирования привели к гексагональной метрике исследуемой ячейки ($a_{\text{hex}} = 31.819$ и $c_{\text{hex}} = 6.833 \text{ \AA}$). Однако анализ интенсивностей отражений показал несогласие с гексагональной симметрией, о чем свидетельствует $R_{\text{int}} = 0.161$. Определить и уточнить структуру ниже $R_{\text{obs}} = 0.15$ нам не удавалось, при этом структурная модель содержала большое число расщепленных позиций. Параметры атомных смещений удавалось уточнить лишь в изотропном приближении, принимая их для всех атомов равными друг другу. Попытки понизить сингонию до моноклинной с углом $\beta \approx 120^\circ$ или использовать ромбическую ячейку ($a = 31.819$, $b = 55.113 \approx a_{\text{hex}} \times \sqrt{3}$, $c = 6.8305$), предложенную в [51] также не привели к успеху. Получаемые модели тестировались методом Ритвельда, который демонстрировал значительное расхождение между наблюдаемой и рассчитанной рентгенограммами.

Распределение рефлексов демонстрировало ряд особенностей. Во-первых, в дальней угловой области рефлексы были слишком диффузными (Рисунок 5.1a). Расстояние между ближайшими рефлексами значительно различалось, что делало невозможным приписать их одному домену. Во-вторых, законы погасания невозможно было применить ни к одной из пространственных групп, включая отсутствие отражений hkl с $-1 < h, k < +1$ (с использованием вышеупомянутой гексагональной ячейки). Все эти особенности указывали на двойникование образца.

Были рассмотрены варианты двух гексагональных или трех тригональных доменов, которые связаны между собой отражением в плоскости перпендикулярной оси c или поворотом вокруг этой оси, однако такое уточнение не привело к успеху. Также были попытки уточнения с использованием трех ромбических доменов ($a = 27.5561$, $b = 15.9095$, $c = 6.8333 \text{ \AA}$), однако и это не привело к успешным результатам.

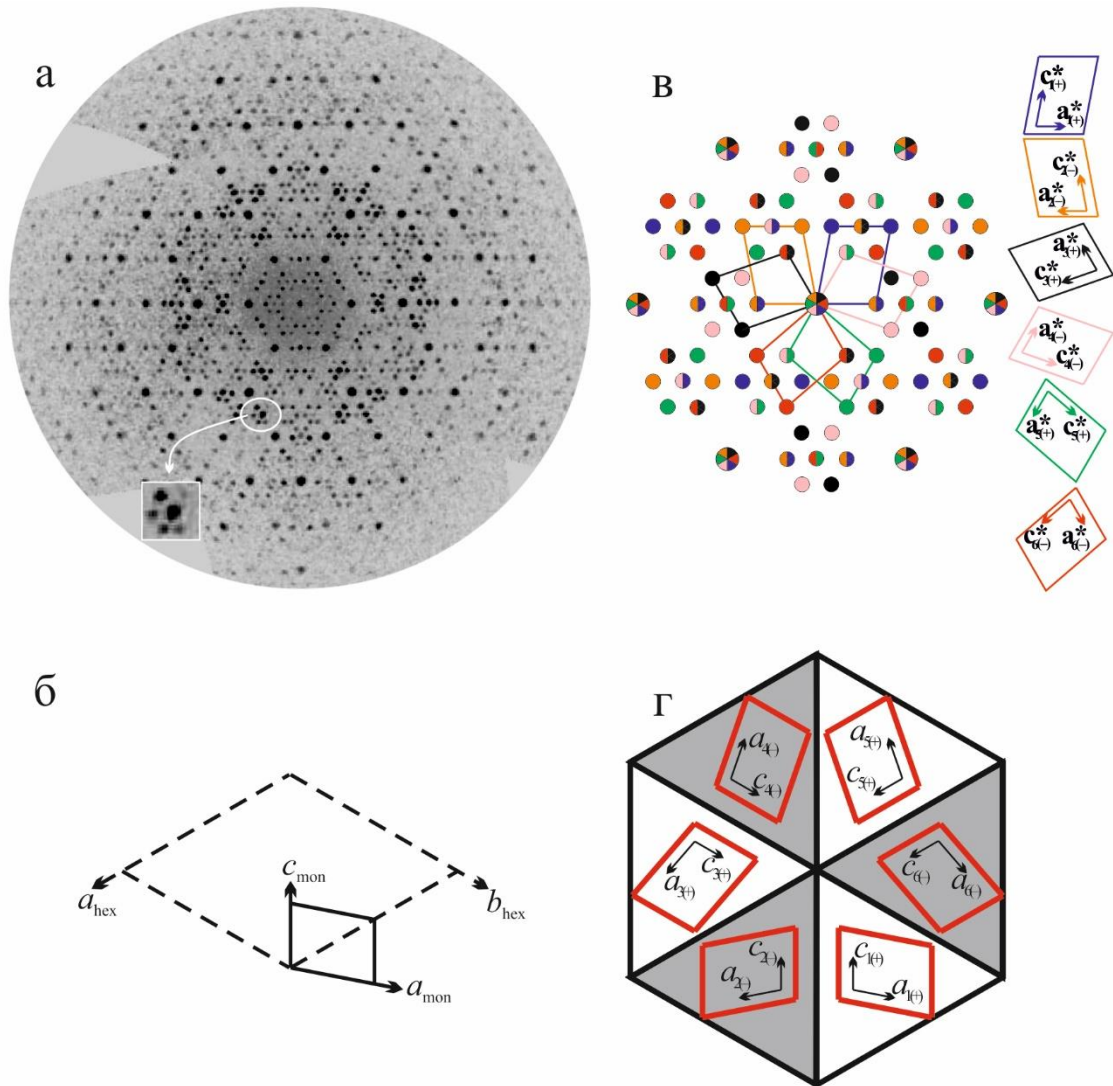


Рисунок 5.1 – Двойникование кристаллов β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$. (а) Сечение обратного пространства двойника β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ плоскостью $h0l$. (б) Геометрическое соотношение моноклинной ячейки (a_{mon} , c_{mon}) и гексагональной (a_{hex} , b_{hex}), которая была изначально использована для интеграции рефлексов. (в) Схематичное представление двойниковых компонент (двойники развернутые около оси b^* обозначены как 1(+), 3(+), 5(+); двойники, полученные поворотом на 180° около оси c обозначены как 2(-), 4(-), 6(-), кружки, показанные одним цветом соответствуют неперекрывающимся рефлексам. Многоцветные рефлексы обозначают перекрывающиеся рефлексы. (г) Схематичное представление взаимной ориентировки шести доменов в кристалле

Дифракционная картина может быть описана как дифракция от двойника, образованного тремя или большим количеством моноклинных доменов с углом β значительно отличающимся от 90° . Для определения элементарной ячейки использована утилита INDEX программы JANA2006 [93]. Таким образом, была определена моноклинная ячейка $a = 14.059(9)$, $b = 6.834(5)$, $c = 10.597(7)$ Å, $\beta = 100.735(8)^\circ$, с использованием которой можно было проиндексировать $\sim 42\%$ всех наблюдаемых рефлексов (Рисунок 5.1б). Полное описание дифракционной картины возможно с использованием шести моноклинных доменов, три из которых связаны поворотом на 120° вокруг

оси b , а три других связаны с ними поворотом вокруг оси c на 180° (Рисунок 5.1в, г). При этом имеются как неперекрывающиеся рефлекссы, так и перекрывающиеся. Среди последних одни представляют собой наложение рефлекссов от двух доменов, а другие – от шести. Результатом такого псевдо-мероздрического двойникования является гексагональная симметрия дифракционной картины.

5.3 Детали уточнения

Кристаллическая структура была решена методом изменения знака заряда с использованием программы SUPERFLIP [97] и уточнена в программе JANA2006 [93]. Кристаллографические данные и условия рентгеноструктурного эксперимента приведены в таблице 5.1.

Шесть наборов данных были загружены в программу Jana2006 для определения структуры. Структура была определена в пространственной группе $P2_1/c$ и уточнена до $R_{\text{obs}} = 0.055$. В структуре найдено 6 позиций кальция, 2 позиции кремния, 1 позиция бора и 12 позиций кислорода, все атомы заселяют общую позицию Вайкоффа $4e$. Позиция Ca_6 заселена на $1/2$, а ближайшая к ней позиция атома кислорода расщеплена на подпозиции O_6 и O_7 (величина расщепления $1.028(6) \text{ \AA}$). Конечная модель включала анизотропные параметры смещений для всех атомов, за исключением одной позиции бора и двух расщепленных позиций кислорода. Окончательная модель структуры $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, полученная по монокристалльным данным, хорошо совпала с данными метода Ритвельда (программный комплекс *RietveldToTensor* [86]) (Рисунок 5.2). Данные уточнения приведены в таблице 5.1, где видно, что они хорошо согласуются с монокристалльными данными.

Финальные координаты атомов и параметры смещений приведены в таблицах 5.2 и 5.3, соответственно, некоторые длины связей и углы в таблицах 5.4 и 5.5.

Таблица 5.1 – Кристаллохимические данные и параметры уточнения кристаллической структуры β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂

Параметр	Монокристалльные данные	Порошковые данные
Химическая формула		Ca ₁₁ B ₂ Si ₄ O ₂₂
M_r		926.8
Сингония, пр. гр.		Моноклинная, $P2_1/c$
a, b, c (Å)	14.059 (9), 6.834 (5), 10.597 (7)	14.09657(8), 6.81575(3), 10.49040(7)
β (°)	100.735 (8)	100.8738(9)
V (Å ³)	1000.4 (12)	989.81(2)
Z	2	2
F(000)	924	
D_x (Mg m ⁻³)	3.08	3.11
Излучение	Mo $K\alpha$	Cu $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3.23	3.11
Размер кристалла (мм)	0.15×0.10×0.10	
Дифрактометр	Bruker Smart APEX II	Rigaku Ultima IV
Общее число рефлексов, независимых и независимых $c [I > 3\sigma(I)]$	56300, 56300, 26893	
Интервал углов θ (град.)	2.95–30.06	2.5–55, шаг (°) 0.01
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.705	0.53
Диапазон h, k, l	±19, ±9, ±14	
$R[56300 \text{ реф.}]$	0.138	R_{wp} 0.043
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.055	R_p 0.029
$wR(F^2)$	0.062	R_{Bragg} 0.029
S	1.22	1.31
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F)+0.0001F^2]$	
Количество параметров	180	77
No. of restrictions	0	1
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.73, -0.70	

Таблица 5.2 – Координаты атомов, параметры смещений (Å²), заселенности позиций (SOFs) и суммы баланса валентностей (BVS) β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	SOF	BVS ^a
Ca(1)	0.92170(4)	0.33413(6)	0.86188(6)	0.02015(17)	1	1.78 (1)
Ca(2)	0.38193(4)	0.76957(8)	0.95863(8)	0.0343(2)	1	1.67(1)
Ca(3)	0.53074(4)	0.96139(7)	0.75313(7)	0.0325(2)	1	2.03(1)
Ca(4)	0.16309(4)	0.99993(7)	0.94384(6)	0.01977(19)	1	2.17(1)
Ca(5)	0.17509(4)	0.50035(8)	0.86887(6)	0.01967(19)	1	1.88(1)
Ca(6)	0.70722(7)	0.66074(13)	0.79712(12)	0.0210(3)	0.5	–
Si(1)	0.94003(5)	0.77640(9)	0.86790(8)	0.0141(2)	1	4.11(2)
Si(2)	0.38867(5)	0.25261(12)	0.97115(10)	0.0226(2)	1	4.20(2)
B(1)	0.71489(17)	0.2596(4)	0.8157(3)	0.0093(5)*	1	2.99(2)
O(1)	0.05271(10)	0.7562(3)	0.86036(17)	0.0218(6)	1	1.99(1)
O(2)	0.90338(11)	0.99881(19)	0.86563(17)	0.0215(6)	1	2.01(1)
O(3)	0.87505(17)	0.6672(3)	0.7458(2)	0.0417(8)	1	1.89(1)

O(4)	0.55680(18)	0.8775(3)	0.1196(2)	0.0509(10)	1	1.92(1)
O(5)	0.65957(17)	0.5710(3)	0.1186(2)	0.0582(10)	1	1.95(1)
O(6)	0.6768(3)	0.9205(5)	0.9689(3)	0.0255(10)*	0.5	–
O(7)	0.7157(3)	0.7981(7)	0.0029(4)	0.0532(13)*	0.5	–
O(8)	0.53946(16)	0.6877(3)	0.90155(19)	0.0411(8)	1	2.09(1)
O(9)	0.75660(16)	0.3050(3)	0.71464(19)	0.0317(8)	1	2.04(1)
O(10)	0.76952(13)	0.3050(3)	0.94047(15)	0.0223(7)	1	1.86(1)
O(11)	0.61850(12)	0.2644(3)	0.80804(15)	0.0316(7)	1	2.00(1)
O(12)	0.92139(12)	0.6723(3)	0.99889(18)	0.0210(7)	1	1.87(1)

* Атомы уточнены в изотропном приближении

^a BVS рассчитаны для полиэдров, в которых заселенность центрального атома равна 1.

Таблица 5.3 – Анизотропные параметры смещений в кристаллической структуре β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ca(1)	0.0222(3)	0.0116(2)	0.0270(3)	-0.0004(2)	0.0057(3)	0.0014(3)
Ca(2)	0.0207(3)	0.0413(3)	0.0397(4)	0.0085(3)	0.0027(4)	-0.0099(3)
Ca(3)	0.0531(4)	0.0221(3)	0.0258(3)	-0.0123(2)	0.0159(4)	-0.0050(3)
Ca(4)	0.0273(3)	0.0096(2)	0.0245(4)	0.0006(3)	0.0104(2)	0.0025(2)
Ca(5)	0.0210(3)	0.0162(3)	0.0220(3)	-0.0036(3)	0.0044(2)	0.0052(3)
Ca(6)	0.0126(6)	0.0310(5)	0.0207(6)	0.0085(4)	0.0063(5)	0.0034(6)
Si(1)	0.0159(4)	0.0125(3)	0.0152(4)	-0.0009(3)	0.0067(4)	0.0005(3)
Si(2)	0.0205(4)	0.0272(3)	0.0227(4)	-0.0070(4)	0.0108(5)	-0.0007(4)
O(1)	0.0226(9)	0.0180(8)	0.0270(12)	0.0029(9)	0.0102(8)	-0.0037(9)
O(2)	0.0345(10)	0.0039(7)	0.0286(11)	-0.0001(7)	0.0121(9)	-0.0067(9)
O(3)	0.0642(17)	0.0289(12)	0.0254(12)	-0.0147(11)	-0.0085(11)	-0.0204(9)
O(4)	0.071(2)	0.0459(15)	0.0375(16)	0.0335(14)	0.0156(12)	-0.0107(12)
O(5)	0.0594(17)	0.0497(14)	0.0669(17)	0.0454(13)	0.0150(13)	0.0221(13)
O(8)	0.0518(16)	0.0357(13)	0.0251(12)	0.0093(11)	-0.0210(11)	-0.0116(9)
O(9)	0.0283(13)	0.0233(11)	0.0387(13)	-0.0011(10)	-0.0062(10)	-0.0121(10)
O(10)	0.0166(11)	0.0399(13)	0.0106(10)	-0.0038(10)	0.0025(8)	-0.0080(8)
O(11)	0.0358(11)	0.0446(11)	0.0116(11)	-0.0024(11)	-0.0032(9)	-0.0072(10)
O(12)	0.0181(11)	0.0213(10)	0.0268(11)	0.0048(8)	0.0120(9)	0.0097(8)

Таблица 5.4 – Длины связей (Å) в структуре β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂

Связь	Длина связи (Å)	Связь	Длина связи (Å)	Связь	Длина связи (Å)	Связь	Длина связи (Å)
Ca(1)–O(2) ⁱⁱⁱ	2.307(3)	Ca(3)–O(4) ^{vi}	2.273(3)	Ca(5)–O(5) ^{vii}	2.355(4)		
Ca(1)–O(12) ^{iv}	2.415(3)	Ca(3)–O(8) ^{ix}	2.334(3)	Ca(5)–O(10) ⁱⁱ	2.423(3)	Si(1)–O(2)	1.604(2)
Ca(1)–O(10)	2.444(3)	Ca(3)–O(11) ^{xi}	2.425(3)	Ca(5)–O(12) ⁱⁱ	2.430(3)	Si(1)–O(1) ^{xiii}	1.607(3)
Ca(1)–O(1) ⁱ	2.505(4)	Ca(3)–O(8)	2.433(3)	Ca(5)–O(1)	2.443(3)	Si(1)–O(3)	1.620(3)
Ca(1)–O(9)	2.552(4)	Ca(3)–O(11) ^{ix}	2.476(3)	Ca(5)–O(9) ^{ix}	2.521(3)	Si(1)–O(12)	1.624(3)
Ca(1)–O(3)	2.613(3)	Ca(3)–O(5) ^x	2.515(3)	Ca(5)–O(2) ⁱ	2.524(4)		
Ca(1)–O(12)	2.730(3)	Ca(3)–O(4) ^x	2.774(4)	Ca(5)–O(3) ⁱ	2.615(3)	<Si(1)–O> _{IV}	1.614
Ca(1)–O(1) ⁱⁱ	2.963(4)	Ca(3)–O(6)	2.788(5)	Ca(5)–O(7) ^{vii}	2.754(5)		

<Ca(1)–O> _{VI} 2.473	<Ca(3)–O> _{VI} 2.409	<Ca(5)–O> _{VI} 2.449	Si(2)–O(8) ⁱⁱ 1.581(3)
<Ca(1)–O> _{VIII} 2.566	<Ca(3)–O> _{VIII} 2.502	<Ca(5)–O> _{VIII} 2.508	Si(2)–O(7) ^{vii} 1.582(5)
			Si(2)–O(4) ^{vii} 1.605(3)
Ca(2)–O(9) ^{ix} 2.427(3)	Ca(4)–O(7) ^{vi} 2.184(5)	Ca(6)–O(7) ^v 2.356(5)	Si(2)–O(5) ^{vii} 1.606(3)
Ca(2)–O(6) ^{viii} 2.448(4)	Ca(4)–O(3) ^{ix} 2.287(3)	Ca(6)–O(3) 2.519(4)	Si(2)–O(6) ⁱⁱ 1.693(4)
Ca(2)–O(8) 2.466(4)	Ca(4)–O(6) ^{viii} 2.333(5)	Ca(6)–O(4) ^x 2.569(4)	
Ca(2)–O(11) ⁱⁱ 2.485(4)	Ca(4)–O(1) 2.336(3)	Ca(6)–O(5) ^x 2.630(4)	<Si(2)–O> _{IV} 1.622
Ca(2)–O(5) ^{vii} 2.500(4)	Ca(4)–O(2) ^{viii} 2.378(3)	Ca(6)–O(6) 2.634(4)	
Ca(2)–O(10) ⁱⁱ 2.605(3)	Ca(4)–O(10) ⁱⁱ 2.512(3)	Ca(6)–O(9) 2.717(4)	
Ca(2)–O(4) ^{vi} 2.741(4)	Ca(4)–O(9) ^{ix} 2.564(3)	Ca(6)–O(8) 2.792(4)	B(1)–O(11) 1.343(3)
	Ca(4)–		
Ca(2)–O(4) ^v 2.817(4)	O(12) ^{viii} 2.658(3)	Ca(6)–O(10) 2.914(4)	B(1)–O(9) 1.349(4)
Ca(2)–O(11) ^{ix} 2.825(4)		Ca(6)–O(11) 2.994(4)	B(1)–O(10) 1.434(4)
<Ca(2)–O> _{VI} 2.489	<Ca(4)–O> _{VII} 2.371	<Ca(6)–O> _{VI} 2.571	<B(1)–O> _{III} 1.375
<Ca(2)–O> _{IX} 2.590	<Ca(4)–O> _{VIII} 2.407	<Ca(6)–O> _{IX} 2.681	

Таблица 5.5 – Углы O–Ca–O, O–Si–O и O–B–O (°) в кристаллической структуре β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂

O(1) ⁱ –Ca(1)–O(1) ⁱⁱ 151.34 (6)	O(4) ^{vi} –Ca(3)–O(8) ^{ix} 83.74 (9)	O(3) ⁱ –Ca(5)–O(10) ⁱⁱ 151.93 (7)
O(1) ⁱ –Ca(1)–O(2) ⁱⁱⁱ 80.85 (6)	O(4) ^{vi} –Ca(3)–O(11) ^{xi} 75.61 (8)	O(3) ⁱ –Ca(5)–O(12) ⁱⁱ 73.38 (8)
O(1) ⁱ –Ca(1)–O(3) 79.05 (7)	O(4) ^{vi} –Ca(3)–O(11) ^{ix} 83.84 (8)	O(5) ^{vii} –Ca(5)–O(7) ^{vii} 50.60 (12)
O(1) ⁱ –Ca(1)–O(9) 71.47 (7)	O(4) ^x –Ca(3)–O(5) ^x 57.30 (8)	O(5) ^{vii} –Ca(5)–O(9) ^{ix} 75.77 (8)
O(1) ⁱ –Ca(1)–O(10) 126.23 (6)	O(4) ^x –Ca(3)–O(6) 100.82 (9)	O(5) ^{vii} –Ca(5)–O(10) ⁱⁱ 84.61 (8)
O(1) ⁱ –Ca(1)–O(12) 134.01 (6)	O(4) ^x –Ca(3)–O(8) 72.07 (8)	O(5) ^{vii} –Ca(5)–O(12) ⁱⁱ 121.21 (8)
O(1) ⁱ –Ca(1)–O(12) ^{iv} 107.20 (7)	O(4) ^x –Ca(3)–O(8) ^{ix} 105.88 (9)	O(7) ^{vii} –Ca(5)–O(9) ^{ix} 124.82 (12)
O(1) ⁱⁱ –Ca(1)–O(2) ⁱⁱⁱ 76.66 (6)	O(4) ^x –Ca(3)–O(11) ^{xi} 136.53 (8)	O(7) ^{vii} –Ca(5)–O(10) ⁱⁱ 86.10 (11)
O(1) ⁱⁱ –Ca(1)–O(3) 128.51 (6)	O(4) ^x –Ca(3)–O(11) ^{ix} 66.32 (8)	O(7) ^{vii} –Ca(5)–O(12) ⁱⁱ 71.05 (12)
O(1) ⁱⁱ –Ca(1)–O(9) 121.29 (7)	O(5) ^x –Ca(3)–O(6) 87.60 (11)	O(9) ^{ix} –Ca(5)–O(10) ⁱⁱ 75.82 (8)
O(1) ⁱⁱ –Ca(1)–O(10) 66.21 (6)	O(5) ^x –Ca(3)–O(8) 110.12 (8)	O(9) ^{ix} –Ca(5)–O(12) ⁱⁱ 153.32 (7)
O(1) ⁱⁱ –Ca(1)–O(12) 70.12 (6)	O(5) ^x –Ca(3)–O(8) ^{ix} 85.13 (9)	O(10) ⁱⁱ –Ca(5)–O(12) ⁱⁱ 85.01 (8)
O(1) ⁱⁱⁱ –Ca(1)–O(12) ^{iv} 57.40 (6)	O(5) ^x –Ca(3)–O(11) ^{xi} 79.81 (7)	O(3)–Ca(6)–O(4) ^x 121.35 (10)
O(2) ⁱⁱⁱ –Ca(1)–O(3) 148.71 (7)	O(5) ^x –Ca(3)–O(11) ^{ix} 117.94 (8)	O(3)–Ca(6)–O(5) ^x 87.46 (8)
O(2) ⁱⁱⁱ –Ca(1)–O(9) 80.87 (6)	O(6)–Ca(3)–O(8) 56.76 (9)	O(3)–Ca(6)–O(6) 114.63 (10)
O(2) ⁱⁱⁱ –Ca(1)–O(10) 78.79 (7)	O(6)–Ca(3)–O(8) ^{ix} 142.44 (9)	O(3)–Ca(6)–O(7) ^v 107.73 (13)
O(2) ⁱⁱⁱ –Ca(1)–O(12) 145.14 (7)	O(6)–Ca(3)–O(11) ^{xi} 67.96 (9)	O(3)–Ca(6)–O(8) 168.27 (8)
O(2) ⁱⁱⁱ –Ca(1)–O(12) ^{iv} 93.64 (6)	O(6)–Ca(3)–O(11) ^{ix} 128.23 (9)	O(3)–Ca(6)–O(9) 68.93 (7)
O(3)–Ca(1)–O(9) 70.13 (7)	O(8)–Ca(3)–O(8) ^{ix} 158.01 (8)	O(3)–Ca(6)–O(10) 85.67 (7)
O(3)–Ca(1)–O(10) 94.15 (8)	O(8)–Ca(3)–O(11) ^{xi} 122.65 (8)	O(3)–Ca(6)–O(11) 115.98 (7)
O(3)–Ca(1)–O(12) 59.17 (8)	O(8)–Ca(3)–O(11) ^{ix} 71.89 (7)	O(4) ^x –Ca(6)–O(5) ^x 58.63 (8)
O(3)–Ca(1)–O(12) ^{iv} 115.10 (7)	O(8) ^{ix} –Ca(3)–O(11) ^{xi} 74.49 (8)	O(4) ^x –Ca(6)–O(6) 110.92 (10)
O(9)–Ca(1)–O(10) 56.48 (8)	O(8) ^{ix} –Ca(3)–O(11) ^{ix} 87.11 (8)	O(4) ^x –Ca(6)–O(7) ^v 127.68 (13)
O(9)–Ca(1)–O(12) 107.45 (6)	O(11) ^{xi} –Ca(3)–O(11) ^{ix} 153.60 (7)	O(4) ^x –Ca(6)–O(8) 69.87 (9)
O(9)–Ca(1)–O(12) ^{iv} 174.48 (6)	O(1)–Ca(4)–O(2) ^{viii} 89.18 (7)	O(4) ^x –Ca(6)–O(9) 84.16 (7)
O(10)–Ca(1)–O(12) 78.43 (7)	O(1)–Ca(4)–O(3) ^{ix} 89.62 (8)	O(4) ^x –Ca(6)–O(10) 115.06 (7)
O(10)–Ca(1)–O(12) ^{iv} 123.25 (8)	O(1)–Ca(4)–O(6) ^{viii} 147.18 (10)	O(4) ^x –Ca(6)–O(11) 69.16 (6)
O(12)–Ca(1)–O(12) ^{iv} 77.43 (6)	O(1)–Ca(4)–O(7) ^{vi} 168.59 (14)	O(5) ^x –Ca(6)–O(6) 88.56 (11)
O(4) ^v –Ca(2)–O(4) ^{vi} 70.41 (7)	O(1)–Ca(4)–O(9) ^{ix} 73.98 (8)	O(5) ^x –Ca(6)–O(7) ^v 110.49 (13)
O(4) ^v –Ca(2)–O(5) ^{vii} 124.48 (7)	O(1)–Ca(4)–O(10) ⁱⁱ 75.92 (8)	O(5) ^x –Ca(6)–O(8) 96.80 (8)
O(4) ^v –Ca(2)–O(6) ^{viii} 83.73 (10)	O(1)–Ca(4)–O(12) ^{viii} 113.20 (7)	O(5) ^x –Ca(6)–O(9) 116.01 (9)
O(4) ^v –Ca(2)–O(8) 59.05 (8)	O(2) ^{viii} –Ca(4)–O(3) ^{ix} 132.79 (8)	O(5) ^x –Ca(6)–O(10) 165.52 (8)
O(4) ^v –Ca(2)–O(9) ^{ix} 156.75 (7)	O(2) ^{viii} –Ca(4)–O(6) ^{viii} 99.53 (11)	O(5) ^x –Ca(6)–O(11) 127.34 (7)
O(4) ^v –Ca(2)–O(10) ⁱⁱ 119.38 (8)	O(2) ^{viii} –Ca(4)–O(7) ^{vi} 100.90 (13)	O(6)–Ca(6)–O(7) ^v 22.90 (13)
O(4) ^v –Ca(2)–O(11) ^{ix} 116.62 (7)	O(2) ^{viii} –Ca(4)–O(9) ^{ix} 148.07 (6)	O(6)–Ca(6)–O(8) 54.80 (9)
O(4) ^v –Ca(2)–O(11) ⁱⁱ 65.51 (7)	O(2) ^{viii} –Ca(4)–O(10) ⁱⁱ 76.16 (6)	O(6)–Ca(6)–O(9) 155.43 (10)
O(4) ^{vi} –Ca(2)–O(5) ^{vii} 141.97 (9)	O(2) ^{viii} –Ca(4)–O(12) ^{viii} 62.61 (6)	O(6)–Ca(6)–O(10) 105.89 (10)
O(4) ^{vi} –Ca(2)–O(6) ^{viii} 58.44 (11)	O(3) ^{ix} –Ca(4)–O(6) ^{viii} 106.41 (11)	O(6)–Ca(6)–O(11) 117.42 (10)
O(4) ^{vi} –Ca(2)–O(8) 77.20 (8)	O(3) ^{ix} –Ca(4)–O(7) ^{vi} 87.43 (13)	O(7) ^v –Ca(6)–O(8) 60.53 (12)
O(4) ^{vi} –Ca(2)–O(9) ^{ix} 86.36 (7)	O(3) ^{ix} –Ca(4)–O(9) ^{ix} 75.18 (9)	O(7) ^v –Ca(6)–O(9) 133.01 (12)
O(4) ^{vi} –Ca(2)–O(10) ⁱⁱ 128.55 (7)	O(3) ^{ix} –Ca(4)–O(10) ⁱⁱ 148.09 (7)	O(7) ^v –Ca(6)–O(10) 83.77 (13)
O(4) ^{vi} –Ca(2)–O(11) ^{ix} 69.57 (6)	O(3) ^{ix} –Ca(4)–O(12) ^{viii} 74.79 (8)	O(7) ^v –Ca(6)–O(11) 105.93 (13)

O(4) ^{vi} -Ca(2)-O(11) ⁱⁱ	116.25 (7)	O(6) ^{viii} -Ca(4)-O(7) ^{vi}	26.03 (15)	O(8)-Ca(6)-O(9)	118.15 (7)
O(5) ^{vii} -Ca(2)-O(6) ^{viii}	146.77 (11)	O(6) ^{viii} -Ca(4)-O(9) ^{ix}	82.56 (11)	O(8)-Ca(6)-O(10)	92.43 (7)
O(5) ^{vii} -Ca(2)-O(8)	82.76 (8)	O(6) ^{viii} -Ca(4)-O(10) ⁱⁱ	75.62 (10)	O(8)-Ca(6)-O(11)	69.84 (7)
O(5) ^{vii} -Ca(2)-O(9) ^{ix}	74.91 (7)	O(6) ^{viii} -Ca(4)-O(12) ^{viii}	98.76 (10)	O(9)-Ca(6)-O(10)	49.54 (7)
O(5) ^{vii} -Ca(2)-O(10) ⁱⁱ	78.07 (8)	O(7) ^{vi} -Ca(4)-O(9) ^{ix}	94.61 (14)	O(9)-Ca(6)-O(11)	48.39 (7)
O(5) ^{vii} -Ca(2)-O(11) ^{ix}	72.78 (7)	O(7) ^{vi} -Ca(4)-O(10) ⁱⁱ	101.13 (13)	O(10)-Ca(6)-O(11)	46.51 (6)
O(5) ^{vii} -Ca(2)-O(11) ⁱⁱ	101.25 (8)	O(7) ^{vi} -Ca(4)-O(12) ^{viii}	76.61 (14)	O(1) ^{xii} -Si(1)-O(2)	113.44 (9)
O(6) ^{viii} -Ca(2)-O(8)	130.08 (10)	O(9) ^{ix} -Ca(4)-O(10) ⁱⁱ	73.54 (7)	O(1) ^{xii} -Si(1)-O(3)	109.58 (12)
O(6) ^{viii} -Ca(2)-O(9) ^{ix}	83.17 (9)	O(9) ^{ix} -Ca(4)-O(12) ^{viii}	149.02 (7)	O(1) ^{xii} -Si(1)-O(12)	108.81 (10)
O(6) ^{viii} -Ca(2)-O(10) ⁱⁱ	72.03 (10)	O(10) ⁱⁱ -Ca(4)-O(12) ^{viii}	137.02 (7)	O(2)-Si(1)-O(3)	107.02 (10)
O(6) ^{viii} -Ca(2)-O(11) ^{ix}	112.74 (9)	O(1)-Ca(5)-O(2) ⁱ	77.94 (6)	O(2)-Si(1)-O(12)	108.99 (11)
O(6) ^{viii} -Ca(2)-O(11) ⁱⁱ	72.86 (10)	O(1)-Ca(5)-O(3) ⁱ	118.62 (8)	O(3)-Si(1)-O(12)	108.92 (12)
O(8)-Ca(2)-O(9) ^{ix}	117.89 (9)	O(1)-Ca(5)-O(5) ^{vii}	146.24 (7)	O(4) ^{vii} -Si(2)-O(5) ^{vii}	104.91 (14)
O(8)-Ca(2)-O(10) ⁱⁱ	153.67 (7)	O(1)-Ca(5)-O(7) ^{vii}	150.71 (11)	O(4) ^{vii} -Si(2)-O(6) ⁱⁱ	101.02 (16)
O(8)-Ca(2)-O(11) ^{ix}	65.58 (6)	O(1)-Ca(5)-O(9) ^{ix}	73.01 (8)	O(4) ^{vii} -Si(2)-O(7) ^{vii}	123.04 (19)
O(8)-Ca(2)-O(11) ⁱⁱ	113.06 (7)	O(1)-Ca(5)-O(10) ⁱⁱ	75.68 (7)	O(4) ^{vii} -Si(2)-O(8) ⁱⁱ	110.69 (13)
O(9) ^{ix} -Ca(2)-O(10) ⁱⁱ	74.21 (8)	O(1)-Ca(5)-O(12) ⁱⁱ	84.49 (7)	O(5) ^{vii} -Si(2)-O(6) ⁱⁱ	123.21 (15)
O(9) ^{ix} -Ca(2)-O(11) ^{ix}	52.60 (7)	O(2) ⁱ -Ca(5)-O(3) ⁱ	60.55 (6)	O(5) ^{vii} -Si(2)-O(7) ^{vii}	87.95 (19)
O(9) ^{ix} -Ca(2)-O(11) ⁱⁱ	127.72 (8)	O(2) ⁱ -Ca(5)-O(5) ^{vii}	107.49 (8)	O(5) ^{vii} -Si(2)-O(8) ⁱⁱ	116.35 (13)
O(10) ⁱⁱ -Ca(2)-O(11) ^{ix}	123.95 (6)	O(2) ⁱ -Ca(5)-O(7) ^{vii}	125.73 (10)	O(6) ⁱⁱ -Si(2)-O(7) ^{vii}	36.4 (2)
O(10) ⁱⁱ -Ca(2)-O(11) ⁱⁱ	54.51 (6)	O(2) ⁱ -Ca(5)-O(9) ^{ix}	77.47 (6)	O(6) ⁱⁱ -Si(2)-O(8) ⁱⁱ	99.56 (15)
O(11) ^{ix} -Ca(2)-O(11) ⁱⁱ	173.92 (7)	O(2) ⁱ -Ca(5)-O(10) ⁱⁱ	146.80 (6)	O(7) ^{vii} -Si(2)-O(8) ⁱⁱ	111.99 (19)
O(4) ^{vi} -Ca(3)-O(4) ^x	147.67 (8)	O(2) ⁱ -Ca(5)-O(12) ⁱⁱ	112.16 (7)	O(9)-B(1)-O(10)	116.4 (2)
O(4) ^{vi} -Ca(3)-O(5) ^x	154.95 (8)	O(3) ⁱ -Ca(5)-O(5) ^{vii}	91.36 (8)	O(9)-B(1)-O(11)	122.0 (2)
O(4) ^{vi} -Ca(3)-O(6)	87.66 (11)	O(3) ⁱ -Ca(5)-O(7) ^{vii}	70.23 (11)	O(10)-B(1)-O(11)	114.3 (2)
O(4) ^{vi} -Ca(3)-O(8)	87.51 (9)	O(3) ⁱ -Ca(5)-O(9) ^{ix}	130.04 (8)		

Операции симметрии: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+2$; (v) $x, y, z+1$; (vi) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (viii) $-x+1, -y+2, -z+2$; (ix) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (x) $x, -y+3/2, z+1/2$; (xi) $x, y+1, z$; (xii) $x+1, y, z$.

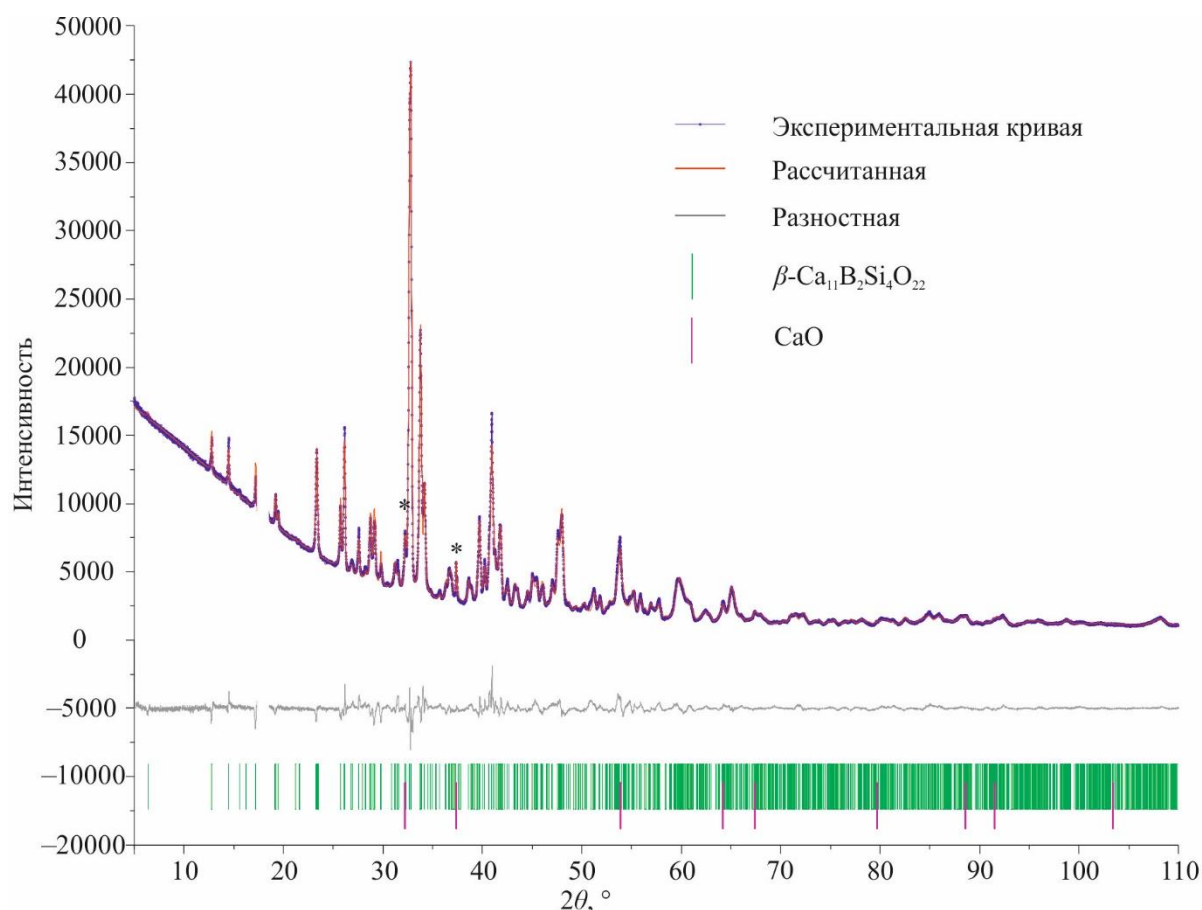


Рисунок 5.2 – Профиль порошковых рентгеновских данных, полученных в ходе уточнения методом Ритвельда структуры β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂

5.4 Кристаллическая структура

Боросиликат β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂ структурно подобен минералу сперриту Ca₅(SiO₄)₂CO₃ [106] и состоит из каркаса полиэдров [CaO₅] и [CaO₆], в полостях которых расположены изолированные [SiO₄] и [BO₃] группы (Рисунок 5.3а и 5.4). Атомы Ca(1), Ca(3), Ca(4), Ca(5) координированы шестью атомами кислорода с длинами связей Ca–O 2.307(3)–2.613(3), 2.273(3)–2.515(3), 2.184(5)–2.564(3), 2.355(4)–2.524(4) Å соответственно. В координации атома Ca2 присутствует наполовину заселенная позиция O6 и его среднее координационное число составляет 5.5 (длины связей Ca–O 2.427(3)–2.605(3) Å). Наполовину заселенные атомы кальция в позиции Ca6 координированы четырьмя атомами кислорода с полностью заселенными позициями и с расщепленными O6/O7 (длины связей Ca–O 2.356(5)–2.717(6) Å), поэтому координационное число равно 5. Расширяя координационную сферу кальция можно найти более удаленные атомы кислорода с длинами связей Ca–O до 2.994 Å, которые были использованы при расчете баланса валентностей (Таблица 5.5).

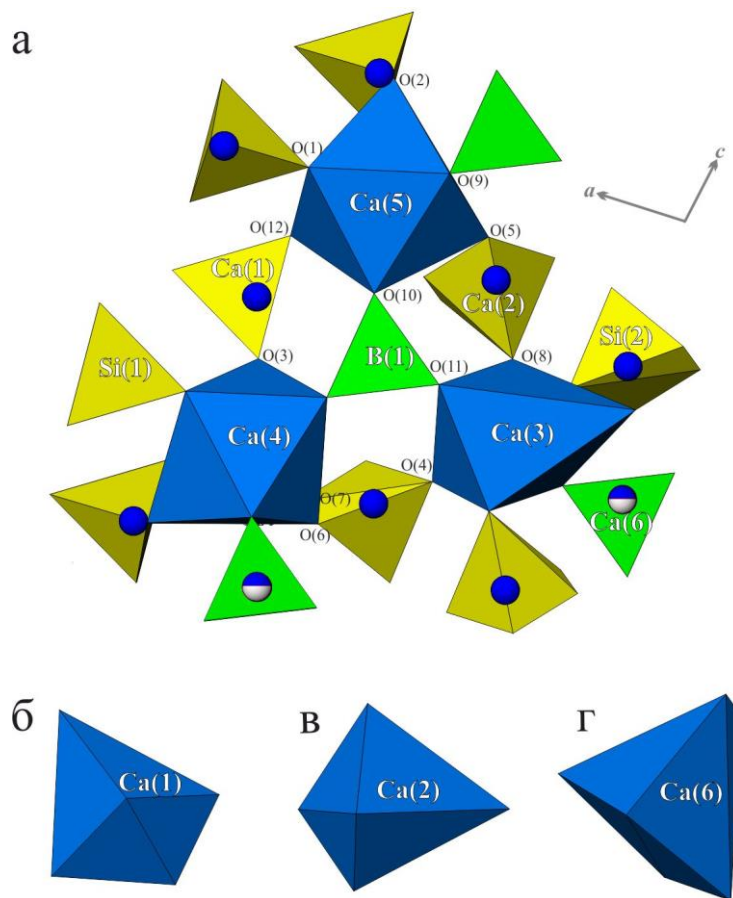


Рисунок 5.3 – Фрагмент кристаллической структуры β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ (а); координация полиэдров Ca(1) (б), Ca(2) (в) и Ca(6) (г).

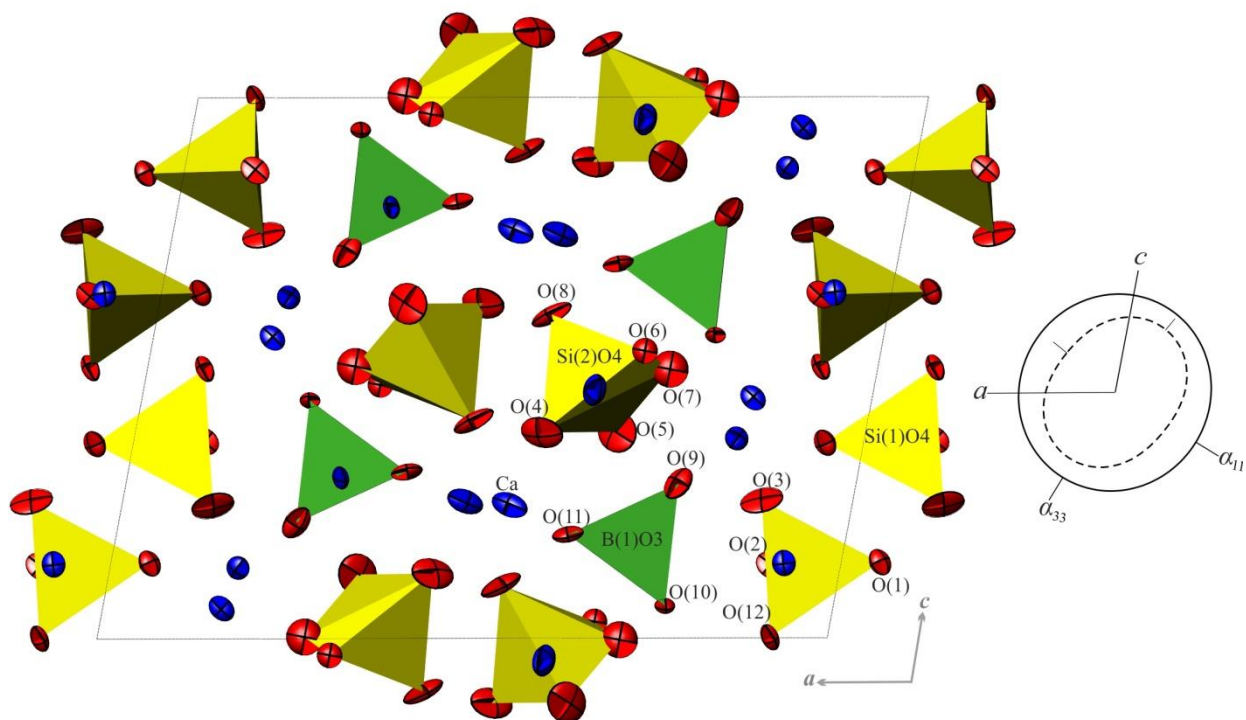


Рисунок 5.4 – Проекция кристаллической структуры β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ на плоскость ac и сечения поверхности тензора термического расширения в сопоставлении со структурой. Фигуры тензора приведены для комнатной температуры (сплошная линия) и для $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (штриховая линия). Эллипсоиды атомных смещений приведены с вероятностью 98 %.

Длины связей $\text{B}(1)\text{--O}$ в группе $[\text{B}(1)\text{O}_3]$ составляют 1.343(3), 1.349(4), 1.434(4) Å. Средняя длина связи B--O (1.375 Å) близка к средней длине связи в треугольниках BO_3 (1.370 Å) [12]. Позиция $\text{Ca}(6)$ расположена вблизи группы $[\text{B}(1)\text{O}_3]$ (Рисунок 5.5), практически над центром треугольника на расстоянии 2.749(5) Å от атома бора. Однако, по всей видимости из-за электростатического отталкивания, полиэдры BO_3 имеют зонтичную форму, при этом атом бора удален от плоскости проведенной через атомы кислорода на ~ 0.2 Å. Длины связей Si--O в тетраэдрах SiO_4 составляют 1.604(2), 1.607(3), 1.620(3), 1.624(3) Å для $\text{Si}(1)$ и 1.581(3), 1.582(5), 1.605(3), 1.606(3), 1.693(4) Å для $\text{Si}(2)$. Средние длины связей Si--O (1.614 и 1.622 Å для Si1 и Si2 соответственно) близки к средним в тетраэдрах SiO_4 в силикатах (1.62 Å) [15].

Каждый из полиэдров атомов $\text{Ca}(3)$, $\text{Ca}(4)$ и $\text{Ca}(5)$ связан с четырьмя тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ и двумя треугольниками $[\text{BO}_3]$ по вершинам. Полиэдр $[\text{Ca}(1)\text{O}_6]$ (Рисунок 5.3б) связан с 4 тетраэдрами SiO_4 по вершинам и ребрам и 1 треугольником BO_3 по ребрам. Полиэдры атомов $\text{Ca}(2)$ (Рисунок 5.3в) связан с 3 тетраэдрами SiO_4 по вершинам и 2 треугольниками BO_3 по вершинам и ребрам.

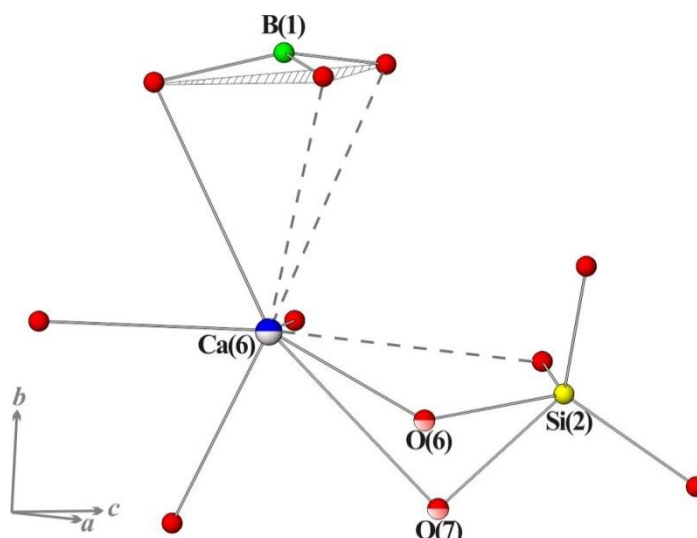


Рисунок 5.5 – Координация атома Ca(6) в структуре β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂. Пунктирные линии показывают наибольшие длины связей Ca–O. Группа [B(1)O₃] имеет зонтичную форму, что показано плоскостью, проходящей через атомы кислорода.

Сопоставление структур β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂ и минерала сперрита Ca₅(SiO₄)₂CO₃

Кристаллическая структура β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂ подобна структуре минерала сперрита Ca₅(SiO₄)₂CO₃ (Рисунок 5.6). Предположение об этом впервые было сделано в [52]. Впоследствии это было подтверждено в [6] с использованием метода Ритвельда, где в качестве стартовой модели уточнения использовали структуру Ca₅(SiO₄)₂CO₃. Основным отличием β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂ от структуры сперрита является наличие дополнительной наполовину заселенной позиции кальция, что связано с компенсацией зарядов $2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{BO}_3^{3-} + \text{Ca}^{2+}$. Такая схема замещения приводит к увеличению параметра b элементарной ячейки β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂ ($b = 6.834(5)$ Å) по сравнению со сперритом Ca₅(SiO₄)₂CO₃ ($b = 6.705$ Å). В структуре сперрита Ca₅(SiO₄)₂CO₃ группы CO₃²⁻ чередуются между собой вдоль оси b , в то время как β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂ группы BO₃³⁻ чередуются с наполовину заселенной позицией Ca₆. Ближайшая к этой позиции кальция позиция кислорода расщеплена на две подпозиции O₆ и O₇. Наличие дополнительной позиции Ca₆ приводит к искажению BO₃-группы по сравнению с плоской CO₃-группой в структуре сперрита.

Кристаллы сперрита ($a = 10.484(1)$, $b = 6.712(1)$, $c = 14.156(2)$ Å $\beta = 101.27(1)^\circ$), также подвергаются псевдо-мероздрическому двойникованию (таблица 5.6). Это стало причиной ошибочного открытия полиморфной модификации сперрита – минерала «парасперрита» [107] ($a = 10.473(10)$, $b = 6.706(5)$, $c = 27.78(3)$ Å $\beta = 90.58(7)^\circ$), который был впоследствии дискредитирован в [108]. Сложное псевдо-мероздрическое двойникование кристаллов β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂ стало причиной противоречий в определении его элементарной ячейки.

Одним из отличий этих соединений являются температуры стабильности. При нагревании до 950 °С сперрит разлагается на Ca_2SiO_4 , CaO и CO_2 [52], в то время как фаза $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ сначала при 1265 °С обратимо переходит в $\alpha\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, а затем, при 1420 °С, также обратимо переходит в твердый раствор $\alpha\text{-Ca}_{2-0.5x}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{BO}_3)_x$ ($x = 0.33$).

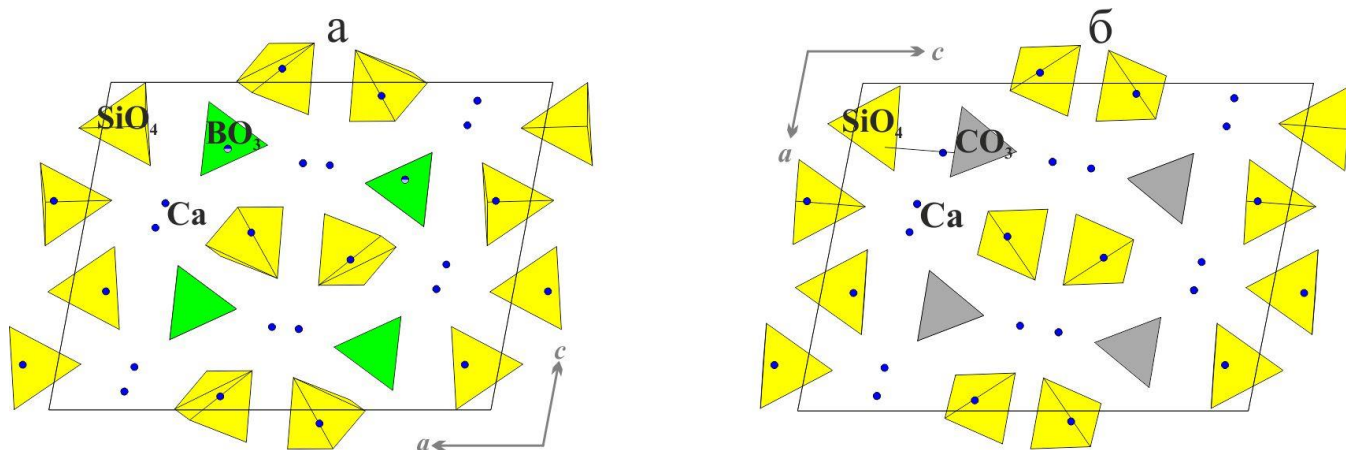


Рисунок 5.6 – Кристаллическая структура (а) $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, (б) спуррита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$

Таблица 5.6 – Параметры элементарной ячейки фаз α - и $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, а также спуррита и дискредитированного «параспуррита» по данным разных авторов

$\alpha\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	$a = 10.65, b = 55.43, c = 6.89 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[51]
$\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	$a = 31.96, b = 55.20, c = 6.83 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[51]
$\alpha\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	$a = 7.828(12), b = 15.950(12), c = 6.877(4) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[52]
$\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	$a = 28.61(2), b = 15.974(9), c = 6.874(8) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 104.1(1)^\circ$	[52]
Spurrite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$	$a = 10.49, b = 6.705, c = 14.16 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \beta = 101.19^\circ$	[106]
“paraspurrite”, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ †	$a = 10.473(10), b = 6.706(5), c = 27.78(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \beta = 90.58(7)^\circ$	[107]
$\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$,	$a = 14.059(9), b = 6.834(5), c = 10.597(7) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \beta = 100.735(8)^\circ$	This work

† Дискредитирован в [108].

5.5 Термическое расширение

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема в температурном диапазоне 20–1100 °С (Рисунок 5.7) могут быть описаны следующими уравнениями:

$$a = 14.0816(7) + 0.000141(3)t + 0.0000000035(2)t^2$$

$$b = 6.8145(4) + 0.0000090(2)t + 0.0000000050(1)t^2$$

$$c = 10.4874(8) + 0.000116(3)t + 0.000000023(3)t^2$$

$$\beta = 100.825(5) + 0.000014(2)t - 0.00000005(2)t^2$$

$$V = 988.5(1) + 0.0331(5)t + 0.0000129(4)t^2$$

Значения коэффициентов тензора термического расширения приведены в таблице 5.7.

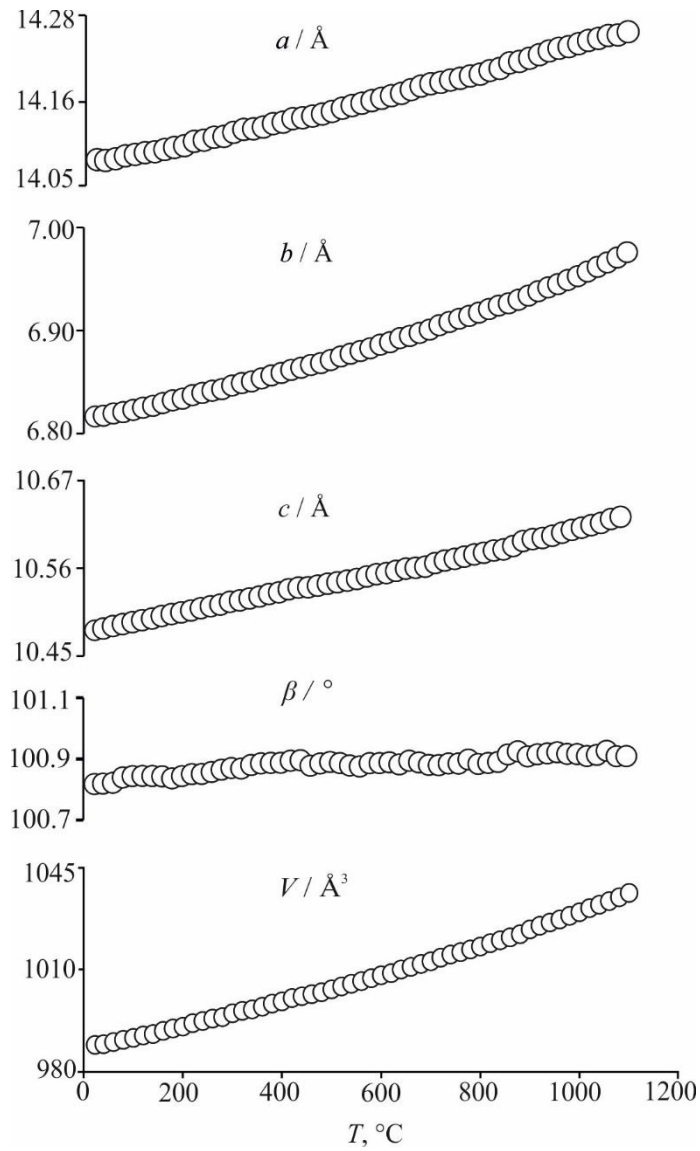


Рисунок 5.7 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$. Погрешности параметров ячейки и объема меньше, чем используемые символы.

Таблица 5.7 – Значения коэффициентов тензора термического расширения для β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, $10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_β	α_V
20	9	13	12	1	34
200	10	16	12	1	38
500	12	20	14	1	46
800	14	24	15	1	53
1100	15	28	16	0	59

Термическое расширение анизотропно: $\alpha_{11} = 10$, $\alpha_{22} = 16$, $\alpha_{33} = 12 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 200 °С. Анизотропию термического расширения можно объяснить ориентацией жестких $[\text{BO}_3]$ групп в структуре, в соответствии с основным принципом высокотемпературной кристаллохимии боратов [82, 83]. Термическое расширение минимально в плоскости боратных треугольников, полиэдры $[\text{BO}_3]$ ориентированы практически параллельно плоскости (010) (Рисунок 5.4), которая совпадает с направлением минимального термического расширения.

5.6 Заключение к главе 5

Несмотря на многочисленные упоминания о фазе $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, ее кристаллическая структура оставалась неизвестной до выполнения настоящего исследования, что вызывало сомнения о существовании данного боросиликата. В текущей работе успешно определена кристаллическая структура низкотемпературной фазы $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$. Боросиликат структурно подобен минералу сперриту, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$. Исследованный кристалл представлял собой двойник, образованный шестью доменами. Корректность кристаллической структуры подтверждена методом Ритвельда. Термическое расширение структуры $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ слегка анизотропно, что может быть объяснено предпочтительной ориентацией борокислородных треугольников.

Результаты, обсуждаемые в настоящей главе, опубликованы в работе [109].

6 Термическое поведение боратов кальция

В данной главе представлены результаты исследования термического поведения четырех боратов кальция $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 . Представлены результаты изучения полиморфных переходов в $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ – выявлено два новых полиморфных перехода и соответственно два новых полиморфа. По аналогии с полиморфными модификациями $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [63], обозначим низкотемпературную модификацию γ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, существующую до 520 °С, β' - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ – промежуточную модификацию, существующую в интервале 520-580 °С и α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ – высокотемпературную модификацию, существующую выше 580 °С. В [63] структура высокотемпературного полиморфа была расшифрована по монокристалльным рентгенодифракционным данным, соответственно эта модель была использована для определения кристаллической структуры нового высокотемпературного полиморфа α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ методом Ритвельда при 600 °С.

Для всех синтезированных боратов кальция определены главные значения тензора термического расширения по данным терморентгенографии. При сопоставлении данных термического расширения кальциевых боратов с данными по боратам других щелочноземельных металлов (Mg, Sr, Ba – данные взяты из литературы) выявлены закономерности изменения прочностных свойств (температура плавления, термическое расширение) от содержания B_2O_3 , радиуса катиона, структурной сложности, а также от остаточного заряда полианиона, рассчитанного на один полиэдр.

6.1 Определение параметров термического расширения $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7

Синтез боратов кальция. Поликристаллические образцы боратов $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 получены методом твердофазных реакций на воздухе из смеси H_3BO_3 особой чистоты и предварительно высушенного CaCO_3 (600 °С, 3 ч). Синтез проводили на воздухе в платиновых тиглях при температуре 500–1400 °С. Время термообработки варьировалось от 3 до 22 часов. Синтез $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CaB_2O_4 и CaB_4O_7 проводили при многократной термообработке с последовательным повышением температуры до 1450, 1250, 1200, 950 °С соответственно. Рентгенофазовый анализ показал, что образец $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ содержал небольшую примесь $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, связанную с потерей H_3BO_3 во время синтеза. Для получения однофазного образца добавляли избыток H_3BO_3 (5 мас.%). После этого образец подвергали термообработке при 1200 °С в течение 5 часов и 1250 °С в течение 10 часов.

Условия терморентгеновского эксперимента. Термическое расширение четырех указанных боратов кальция изучено методом порошковой терморентгенографии. Съемку образцов проводили на воздухе, температурный режим нагревания был дискретным. Для образцов $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 шаг по температуре составлял 20–40 °С, для $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ использовали режим нагревания с переменным шагом: в интервале 30–480 °С – шаг 30 °С, 480 – 500 °С – шаг 5 °С, 500 – 620 °С – шаг 2 °С, 620 – 1100 °С – шаг 20 °С.

Параметры элементарной ячейки при каждой температуре и коэффициенты термического расширения были рассчитаны по методу наименьших квадратов для $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ в программе ThetaToTensor [90]), и методом Ритвельда для $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 в программе Rietveld To Tensor [86]. Зависимость параметров элементарной ячейки аппроксимировали полиномами первой и второй степени (таблица 6.1, рисунок 6.1).

Вычисленные результаты по термическому расширению для боратов кальция, объединенные с данными из литературы для других боратов щелочноземельных металлов, приведены в таблице 6.6. В этой таблице собраны данные о симметрии, размерности полианиона и боратных группах и полученные результаты – главные значения тензора термического расширения, степень анизотропии, определенная как $(\alpha_{\max} - \alpha_{\min}) / 2\alpha_{\text{ср}}$ согласно [88], а также коэффициенты объемного расширения.

Таблица 6.1 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки боратов кальция, аппроксимированные полиномами первой и второй степени $a_0 + a_1 \times 10^{-3} t + a_2 \times 10^{-6} t^2$

Параметр	a_0	a_1	a_2	a_0	a_1	a_2
	Ca₃B₂O₆			CaB₂O₄		
$a(t)$, Å	8.646	0.07012	0.005422	6.213	0.1367	0.040
$b(t)$, Å	8.646	0.07012	0.005422	11.584	0.0689	-0.0046
$c(t)$, Å	11.871	0.3122	0.08619	4.275	-0.0017	0.020
$V(t)$, Å ³	768.527	32.55	7.17	307.684	8.473	3.377
	Ca₂B₂O₅			HT-Ca₂B₂O₅		
$a(t)$, Å	7.207	0.1513	-	3.535	0.208	-0.0614
$b(t)$, Å	5.177	0.0379	-	5.167	0.0729	0.0228
$c(t)$, Å	11.499	0.0419	-	11.754	-0.445	0.284
$\beta(t)$, °	92.979	-0.7931	-	91.515	0.263	-0.217
$V(t)$, Å ³	428.449	14.235	-	214.913	6.199	1.425
	α-CaB₄O₇					
$a(t)$, Å	12.267	0.0748	0.02525			
$b(t)$, Å	9.898	0.0749	0.0106			
$c(t)$, Å	7.79885	0.0424	0.0170			
$\beta(t)$, °	91.264	0.0298	0.0707			
$V(t)$, Å ³	946.702	17.94	5.2			

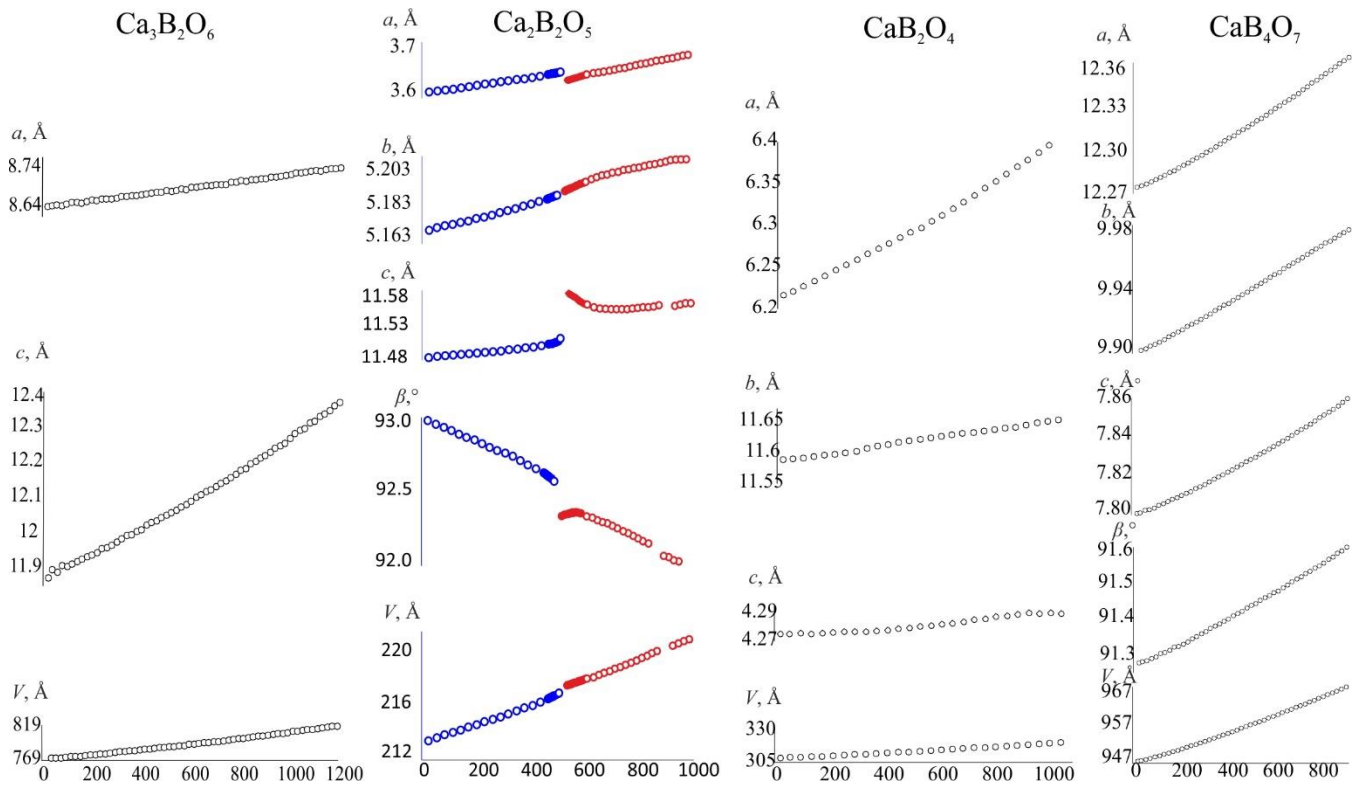


Рисунок 6.1– Графики зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CaB_2O_4 , и CaB_4O_7 от температуры.

6.2 Полиморфные переходы в $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$

Данные термического анализа. На кривой ДСК, полученной в ходе эксперимента при нагревании в интервале температур 30–1100 °С, (рисунок 6.) наблюдаются два эндотермических эффекта при температурах 500 и 516 °С, которые, соответствуют, по-видимому, двум полиморфным переходам.

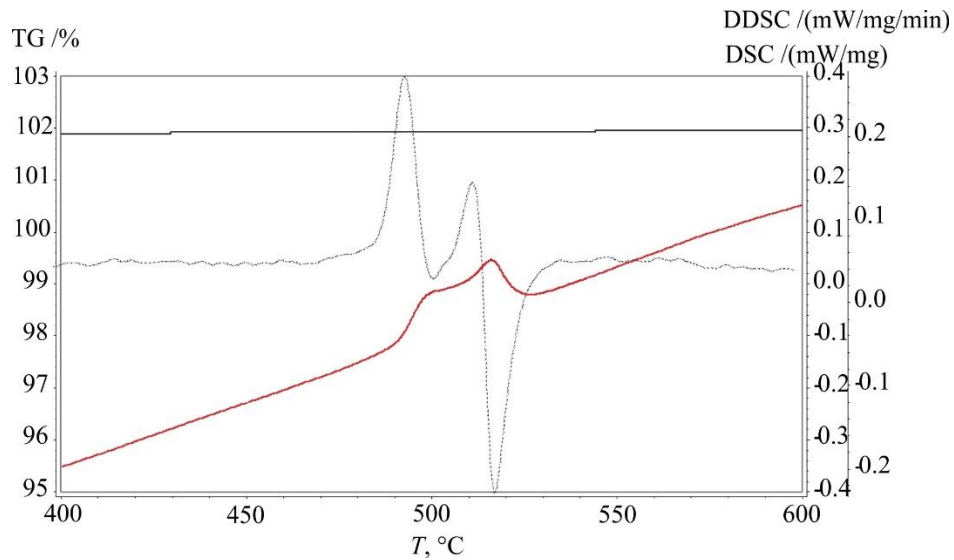


Рисунок 6.2 – Кривые ДСК и ТГ для $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$

Данные терморентгенографического исследования. При температуре около $520\text{ }^\circ\text{C}$ фиксируется исчезновение некоторых рефлексов (рисунок 6.а). Такое поведение связано с полиморфным переходом. Большинство рефлексов с нечетными индексами h исчезают, а с четными значениями переходят в рефлекс со значением, уменьшенным вдвое (например, $200 \rightarrow 100$; $211 \rightarrow 111$). При этом параметр a и объем элементарной ячейки уменьшаются в 2 раза.

На дифракционной картине при температуре $520\text{-}580\text{ }^\circ\text{C}$ зафиксированы несколько дополнительных рефлексов, наиболее интенсивные на углах 28 и $48\text{ }2\theta^\circ$ (рисунок 6.б). В области данных температур отсутствует скачок в параметрах элементарной ячейки, но можно заметить другой вид зависимости параметров от температуры, что говорит о существовании промежуточной полиморфной модификации $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Расхождение значений температур переходов по данным ДСК может быть связано с большей скоростью нагрева образца при данном эксперименте по сравнению с терморентгенографическим исследованием. По аналогии с полиморфными модификациями $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_5$, обозначим $\gamma\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ модификацию, существующую до $520\text{ }^\circ\text{C}$, $\beta'\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ – промежуточную модификацию, существующую в интервале $520\text{-}580\text{ }^\circ\text{C}$ и $\alpha\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ – высокотемпературную модификацию, существующую выше $580\text{ }^\circ\text{C}$.

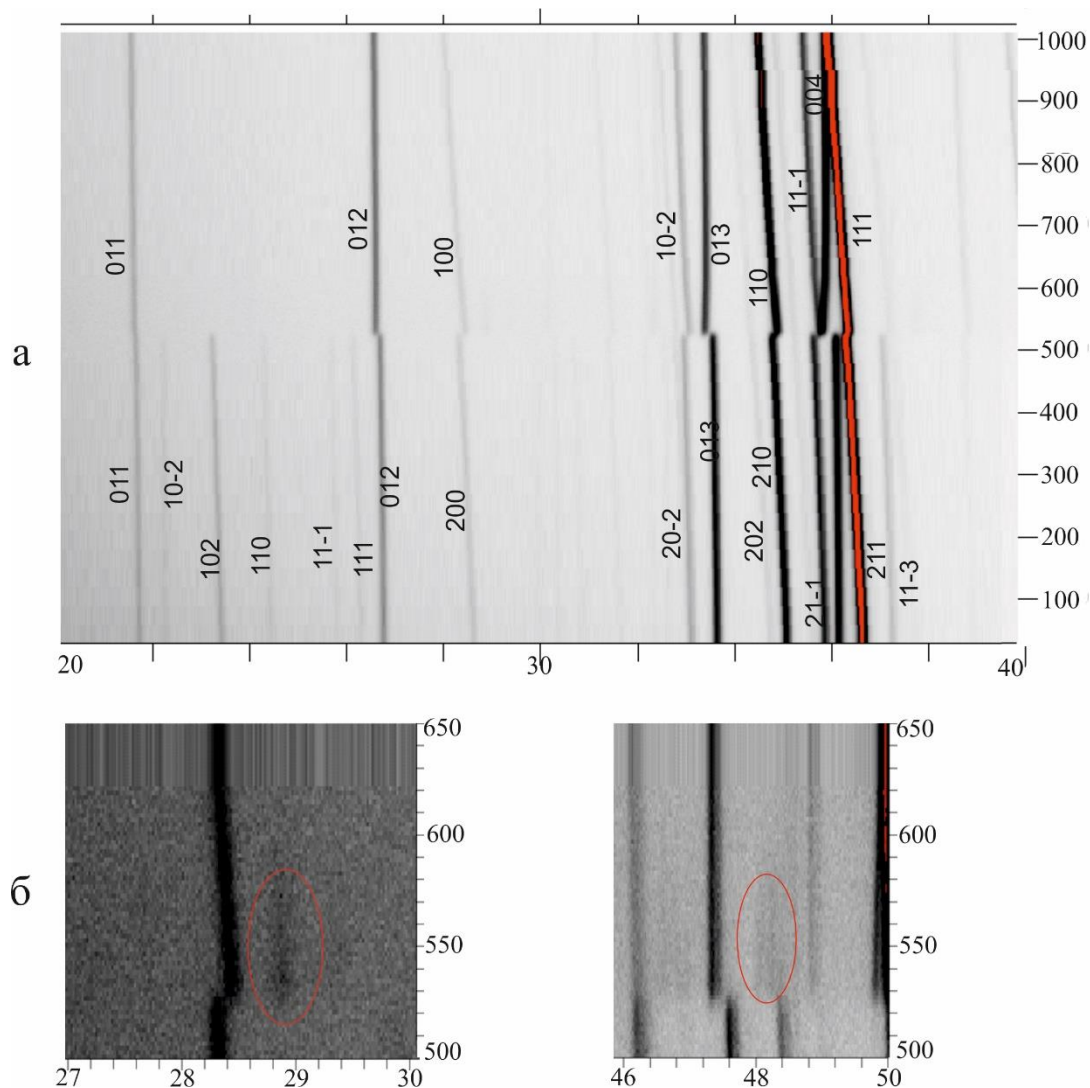


Рисунок 6.3 – а – Дифракционная картина $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ в интервале температур 25–1010 °С, б– фрагменты дифракционной картины в интервалах температур 27–30 и 46–50°С.

Ввиду малого количества рефлексов промежуточной модификации β' - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и их слабой интенсивности, определение структуры не представляется возможным в настоящем исследовании.

Переход $\gamma \leftrightarrow \beta'$ происходит через двухфазную область: при 520–530 °С в образце присутствовали рефлексы обеих модификаций бората кальция, т.е. является фазовым переходом первого рода. При переходе $\beta' \leftrightarrow \alpha$ отсутствует скачок объема элементарной ячейки, что может свидетельствовать о принадлежности полиморфного перехода ко второму термодинамическому роду. На рисунке б. параметр a и объем элементарной ячейки $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ уменьшены вдвое для сопоставления параметров модификаций γ и α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

Кристаллическая структура высокотемпературной полиморфной модификации α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$

Определение кристаллической структуры высокотемпературной модификации α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ было осуществлено методом Ритвельда при 600 °С. При данной температуре исчезают дополнительные пики промежуточной модификации β' . Поскольку схема полиморфного перехода в $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ близка к схеме в $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, поэтому в качестве исходной модели для уточнения использовался α - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

Уточнение структуры методом Ритвельда проведено с использованием программного комплекса *RietveldToTensor* [86] (рисунок 6.2). Данные уточнения структуры при температуре 600 °С приведены в таблице 6.2. Финальные координаты и параметры анизотропных смещений атомов приведены в таблицах 6.3 и 6.5, соответственно, некоторые длины связей в таблице 6.4.

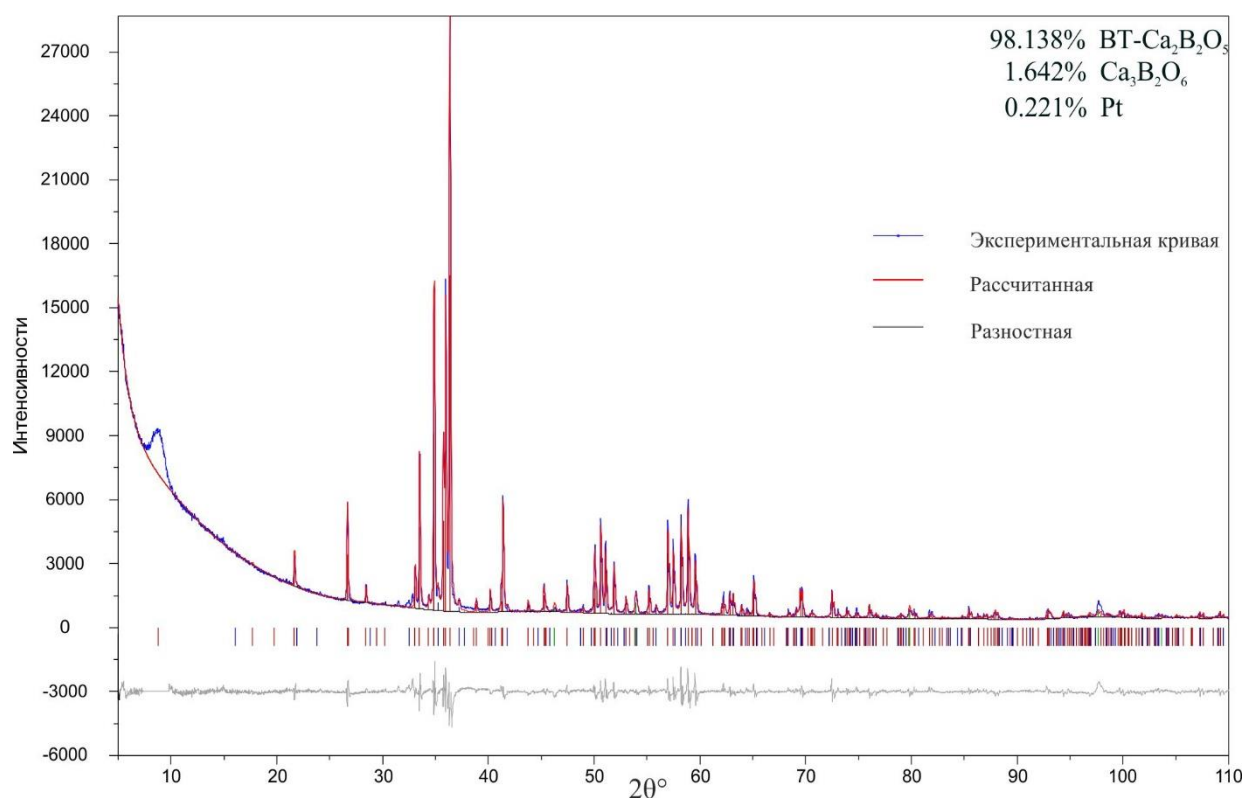


Рисунок 6.2 – Экспериментальная, разностная и рассчитанная дифракционные кривые α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$

Таблица 6.2 – Кристаллографические данные высокотемпературной модификации α -Ca₂B₂O₅

Параметр	Порошковые данные
Химическая формула	Ca ₂ B ₂ O ₅
M_r	90.89
Температура, °C	600
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $P2_1/c$
a, b, c (Å)	3.64069(5), 5.20396(8), 11.58829(15)
β (°)	92.3136(7)
V (Å ³)	219.373(5)
Z	4
D_x (г/см ³)	2.7519
Излучение	Co $K\alpha$
Дифрактометр	Rigaku Ultima IV
Интервал углов θ (град.)	2.5–55, шаг (°) 0.01
R_{wp}	0.032
R_p	0.037
R_{Bragg}	0.025
S	1.55
Количество параметров	75

Структура α -Ca₂B₂O₅, как и γ -модификация, имеет моноклинную сингонию и кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$. Основой кристаллической структуры являются изолированные пироборатные групп В₂O₅ из двух треугольников ВО₃ (рисунок 6.3б). Пироборатные группы разупорядочены по двум направлениям. В отличие от γ -Ca₂B₂O₅, где ионы Ca²⁺ координированы шестью (2.303-2.422 Å) или семью (2.289-2.667 Å) атомами кислорода, в высокотемпературном полиморфе α -Ca₂B₂O₅ кальций окружен шестью атомами кислорода с длинами связей Ca–O 2.333(4) – 2.506(3) Å, где пять позиций заселены полностью, а одна позиция (O3) – наполовину.

По сравнению с высокотемпературной модификацией α -Ca₂B₂O₅ кристаллическая структура низкотемпературной модификации γ -Ca₂B₂O₅ упорядочена (рисунок 6.3а) и характеризуется сверхструктурой $2a \times b \times c$ с симметрично независимыми атомами Ca1, Ca2, B1, B2, O1 – O5. Отличие структур модификаций Ca₂B₂O₅ состоит во взаимной ориентации треугольников ВО₃ в пироборатных группах.

В пироборатных группах связи В – О мостиковых атомов кислорода (1.357 и 1.336 Å для α -Ca₂B₂O₅, 1.410 и 1.433 (1) Å для γ -Ca₂B₂O₅) длиннее, чем концевых атомов (1.330 и 1.320 Å для α -Ca₂B₂O₅, 1.350–1.361 Å для γ -Ca₂B₂O₅). Это обусловлено тем, что мостиковый атом обеспечивает максимальное усилие, связываясь с двумя атомами бора, а концевой атом О связан

с одним атомом бора. В результате связь В–О слабее и длиннее для мостиковых атомов кислорода, чем для концевых, что согласуется с аналогичными наблюдениями в других боратах [82].

Длины связей структуры α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ в интервале температур 600-1000 °С приведены в Таблица 6.4. Треугольники BO_3 практически не изменяются при нагревании. Среднее значение варьируется от 1.334 до 1.345 Å.

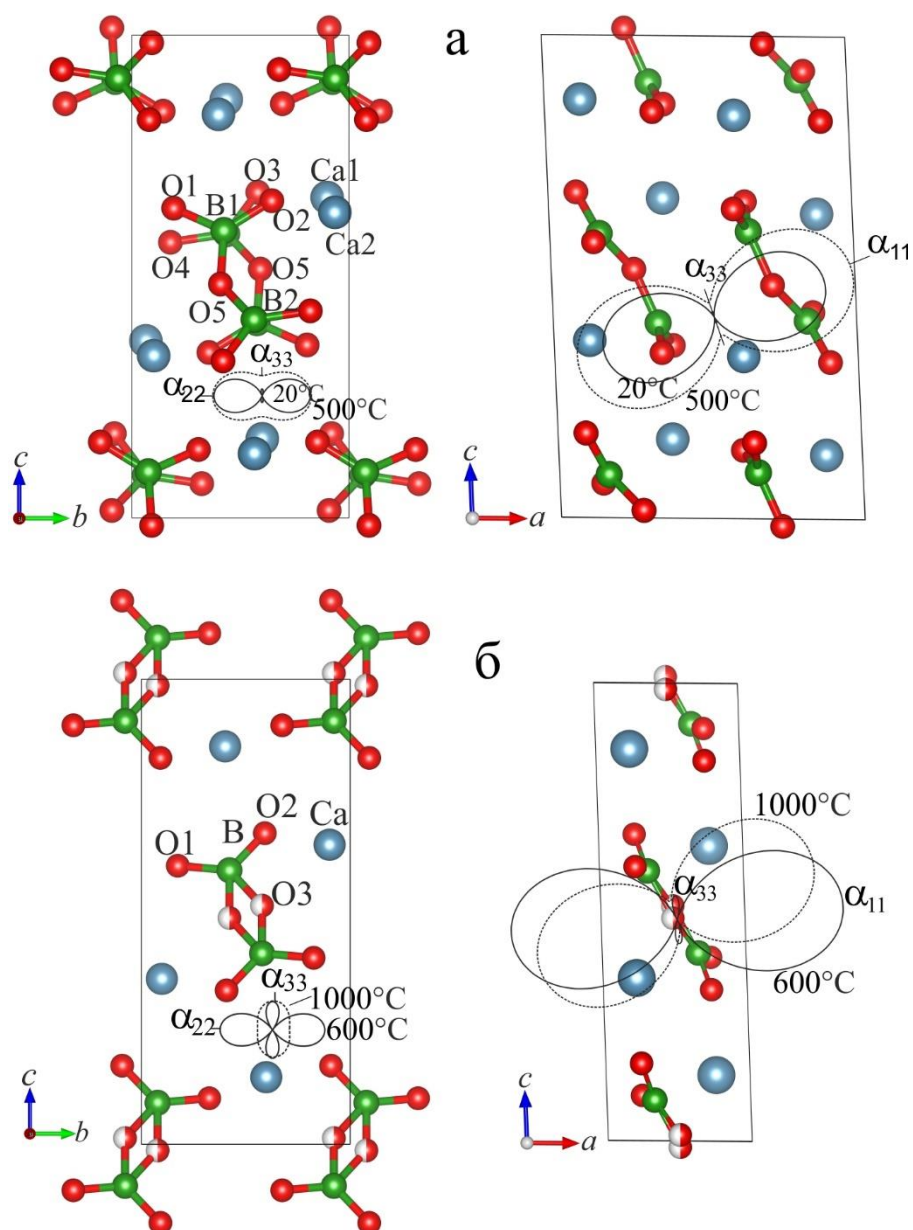


Рисунок 6.3 – Кристаллические структуры γ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (а) и α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (б)

Таблица 6.3 – Координаты атомов, параметры смещений (\AA^2), заселенности позиций в структуре α - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$

Атом	x	y	z	Заселенность	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
------	-----	-----	-----	--------------	----------------------------------

Ca1	0.7659(3)	-0.4016(2)	0.14426(10)	1(0)	0.0431(7)
O1	0.7527(9)	0.8253(6)	0.4010(3)	1(0)	0.0551(19)
O2	0.7515(6)	0.4085(7)	0.3310(2)	1(0)	0.0416(15)
O3	0.499(2)	0.078(2)	-0.0133(8)	0.5	0.071(3)*
B1	0.6680(4)	0.5779(3)	0.41066(13)	1(0)	0.041(3)*

*Атом уточнен в изотропном приближении

Таблица 6.4 – Длины связей (Å) в структуре α -Ca₂B₂O₅

Длина связи	Температура, °C				
	600	S	700	850	1000
Ca - O1	2.333(3)	0.371	2.337	2.343	2.349
- O1	2.404(3)	0.306	2.410	2.418	2.426
- O2	2.382(3)	0.325	2.380	2.381	2.382
- O2	2.394(3)	0.315	2.399	2.407	2.414
- O2	2.506(3)	0.232	2.511	2.518	2.524
- O3	2.441(10)	0.277	2.441	2.445	2.450
<Ca-O> ₆	2.410		2.413	2.419	2.424
B1 - O1	1.330	1.117	1.331	1.332	1.334
- O2	1.32	1.147	1.321	1.322	1.322
- O3	1.357	1.038	1.357	1.358	1.358
- O3	1.363	1.021	1.363	1.364	1.365
<B1-O> ₄	1.343		1.343	1.344	1.345

Таблица 6.5 – Анизотропные параметры смещений в кристаллической структуре α -Ca₂B₂O₅

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	0.0354(13)	0.0497(12)	0.0435(12)	-0.0002(10)	-0.0067(5)	0.0076(11)
O1	0.039(3)	0.037(3)	0.088(4)	0.000(3)	-0.007(2)	0.000(3)
O2	0.043(2)	0.072(3)	0.009(3)	0.022(3)	-0.0087(18)	0.002(3)

Сопоставление термического расширения боратов кальция с кристаллической структурой.

Ca₃B₂O₆ (ICSD–1894). Тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = 8.63770$, $c = 11.84900$ Å, $V = 765.6117$ Å³, $Z = 6$, к.ч. Ca 8, B 3. Кристаллическая структура [32] состоит из изолированных треугольников BO₃, расположенных перпендикулярно оси c (рисунок 6.4а). Максимальное термическое расширение наблюдается в направлении, перпендикулярном плоскости боратных треугольников, т. е. вдоль оси c и составляет $\alpha_{33} = 35 \times 10^{-6}$ °C⁻¹, а минимальное – в плоскости (001) $\alpha_a = \alpha_b = 8.9 \times 10^{-6}$ °C⁻¹.

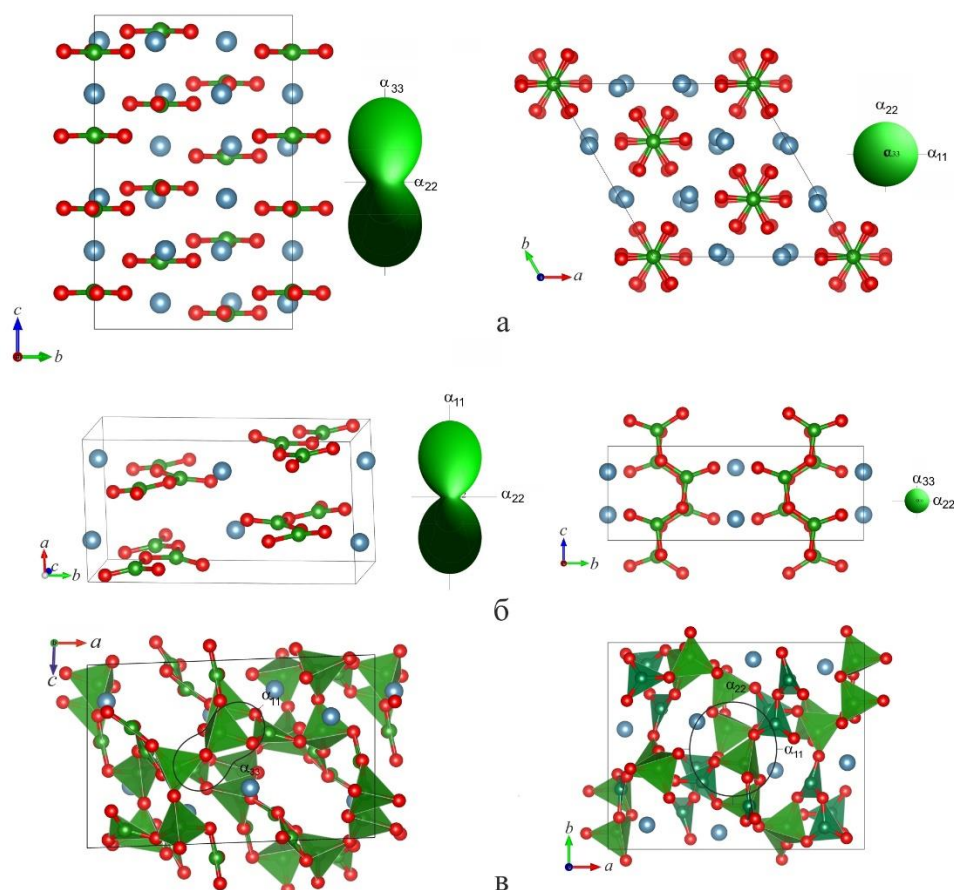


Рисунок 6.4 – Кристаллические структуры боратов кальция в сравнении с фигурами тензора термического расширения: а – Ca_3VO_6 , б – CaB_2O_4 , в – $\alpha\text{-CaB}_4\text{O}_7$

$\gamma\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (ICSD–66516). Моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$. $a = 7.234$, $b = 5.181$, $c = 11.524$ Å, $\beta = 92.94^\circ$, $V = 431.34$ Å³, $Z = 4$, к.ч. Са 6, 7; В 3 [32].

$\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$. $a = 3.64069(5)$, $b = 5.20396(8)$, $c = 11.58829(15)$ Å, $\beta = 92.3136(7)^\circ$, $V = 219.373(5)$ Å³, $Z = 4$, к.ч. Са 6; В 3.

Структуры обеих модификация состоят из изолированных пироборатных групп $[\text{B}_2\text{O}_5]$ – два вершинносвязанных через общий атом кислорода треугольника (рисунок 6.3). Термическое расширение модификаций $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ резко анизотропно. Анизотропия имеет схожий характер – максимальное термическое расширение практически перпендикулярно плоскости пироборатных групп.

CaB_2O_4 (ICSD–62430). Ромбическая сингония, пр. гр. $Pnca$, $a = 6.2046$, $b = 11.5865$, $c = 4.2747$ Å, $V = 307.31$ Å³, $Z = 4$, к.ч. Са 8, В 3 [34]. Структура состоит из изогнутых цепочек из связанных по вершинам борокислородных треугольников BO_3 , расположенных вдоль оси b практически параллельно друг другу (рисунок 6.4б). Термическое расширение резко анизотропно: $\alpha_{11} = 27.5$, $\alpha_b = 5.6$, $\alpha_c = 3.7 \times 10^{-6}$ °C⁻¹. Структура интенсивно расширяется вдоль оси a , в направлении, перпендикулярном плоскости боратных треугольников. Минимальное

расширение происходит вдоль борокислородных цепей, параллельных оси c , поскольку в цепях реализуются наиболее прочные связи.

α -CaB₄O₇ (ICSD–200081). Моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12.34$, $b = 9.95$, $c = 7.85$ Å, $\beta = 92.1^\circ$, $V = 963.2$ Å³, $Z = 8$, к.ч. Ca 7, 8, B 3, 4 [38]. Кристаллическую структуру составляет каркас, состоящий из треугольников BO₃ и тетраэдров BO₄ (рисунок 6.4в). Независимая часть полианиона состоит из тетраборатной и триборатной групп и тетраэдра. Направление максимального расширения структуры ($\alpha_{11} = 10.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) совпадает с диагональю тупого угла параллелограмма ac , а минимальное расширение происходит вдоль второй диагонали. Чуть менее интенсивно структура расширяется вдоль оси моноклинности: $\alpha_{22} = \alpha_b = 8.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

6.3 Термическое расширение боратов щелочноземельных металлов

Данные по термическому расширению, выполненные в настоящей работе и взятые из литературы, приведены в таблице 6.6. Ниже излагаются результаты анализа.

Таблица 6.6 - Коэффициенты термического расширения боратов щелочноземельных металлов

Соединение	Размерность, пр. гр.	T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$(\alpha_{\max} - \alpha_{\min})$ / $2\alpha_{\text{ср}}$	α_V	Ссылка
Mg ₃ B ₂ O ₆	0D, $Pnmm$	25	13	9	8	0.25	30	[110]
		1100	20	13	13	0.23	46	
Ca ₃ B ₂ O ₆	0D, $R-3c$	25	8	8	27	0.67	43	*
		900	9	9	38	0.76	57	
γ -Ca ₂ B ₂ O ₅	0D, $P2_1/c$	25	19	7	-1	1.20	25	*
		500	27	7	3	0.97	37	
α -Ca ₂ B ₂ O ₅	0D, $P2_1/c$	600	31	7	-5	1.64	33	*
		900	33	7	2	1.12	42	
CaB ₂ O ₄	1D, $Pnca$	25	22	6	1	1.08	28	*
		900	33	6	6	0.90	45	
α -CaB ₄ O ₇	3D, $P2_1/n$	25	8	8	3	0.40	19	*
		900	13	9	6	0.37	28	
Sr ₃ B ₂ O ₆ ,	0D, $R-3c$	25	9	9	41	0.80	60	[70]
		900	9	9	34	0.72	52	
γ -Sr ₂ B ₂ O ₅	0D, $P2_1/c$	25	20	7	1	1.02	28	[70]
		828	32	3	4	1.08	39	
α -Sr ₂ B ₂ O ₅	0D, $P2_1/c$	25	4	4	32	1.05	39	[70]
		900	4	4	35	1.08	43	
SrB ₂ O ₄ ,	1D, $Pbcn$	900	4	4	35	1.08	43	[70]
SrB ₄ O ₇ ,	3D, $Pmn2_1$	25-900	7	9	8	0.13	24	[70]
SrB ₈ O ₁₃	3D, $P2_1/c$	25	20	10	4	0.71	34	[70]
		740	20	10	7	0.53	37	
α -BaB ₂ O ₄ ,	0D, $R-3c$	20-700	6	6	28	0.82	40	[83]
β -BaB ₂ O ₄ ,	0D, $R3c$	20-700	3	3	45	1.23	51	[111]

BaB ₄ O ₇ ,	3D, <i>P2₁/c</i>	20-700	23	-12	5	3.28	16	[111]
Ba ₅ B ₄ O ₁₁ ,	0D, <i>P2₁2₁2₁</i>	100	10	15	13	0.20	38	[101]
Ba ₂ Sr ₃ B ₄ O ₁₁	0D, <i>C2/c</i>	800	15	13	27	0.38	55	[101]
Ba ₃ Sr ₃ B ₄ O ₁₂	0D, <i>I4/mcm</i>	100	3	6	34	1.01	43	[101]
		800	5	6	51	1.11	62	[101]
		100	12	-	18	0.21	43	[101]
		800	17	-	29	0.29	63	[101]

* - Настоящая работа

$M_3B_2O_6$ ($M = Mg, Ca, Sr$)

Бораты Ca и Sr данной стехиометрии изоструктурны, поэтому значения коэффициентов термического расширения довольно близки, $\alpha_V = 53$ и $57 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ для Ca и Sr соответственно.

Борат Mg₃B₂O₆ также имеет островное строение и состоит из изолированных треугольников, но кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnmm* (рисунок Рисунок 1.1) [112]. Расширяется борат магния значительно слабее, чем бораты Ca и Sr ($\alpha_V = 30 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) [110], что, по-видимому, обусловлено более прочными связями Mg-O вследствие меньшего радиуса магния. Для всех трех боратов наблюдается высокая анизотропия расширения: структура сильно расширяется перпендикулярно плоскостям треугольников VO₃.

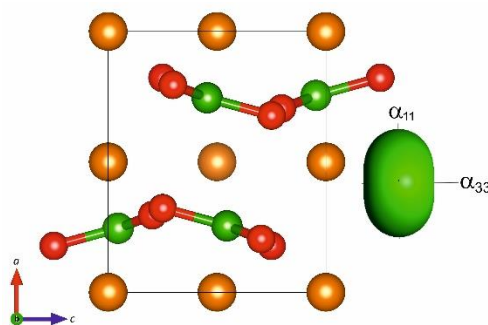


Рисунок 6.5 – Кристаллическая структура Mg₃B₂O₆ [110]

MB_2O_4 ($M = Ca, Sr, Ba$)

Структуры боратов CaB₂O₄ и SrB₂O₄ близки, поэтому схож и характер их термического расширения. Минимальное расширение наблюдается вдоль борокислородных цепей, благодаря наиболее прочным связям B-O.

BaB₂O₄ имеет две полиморфные модификации, переход между которыми происходит при 925 °C [113]. Низкотемпературная β -модификация описывается в тригональной сингонии, пр. гр. *R3c* [114]. Термическое расширение низкотемпературной модификации β -BaB₂O₄ изучено в [111]. Структура образована триборатными группами B₃O₆ из трех треугольников VO₃. Эти группы расположены перпендикулярно оси *c*, между ними расположены атомы бария в восьмерной и семерной координациях. Термическое расширение анизотропно (рисунок 6.6),

вдоль оси c оно максимально, $\alpha_c = 45 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, в плоскости ab оно минимально, $\alpha_a = 3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, т.к. группы V_3O_6 расположены параллельно этой плоскости.

Термическое расширение высокотемпературной модификации α - BaV_2O_4 изучено в [83]. Как и β -модификация, структура образована триборатными группами V_3O_6 , которые перпендикулярны оси c . Соответственно расширение в плоскости групп минимально ($\alpha_a = 6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), а по нормали к ним максимально ($\alpha_c = 28 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

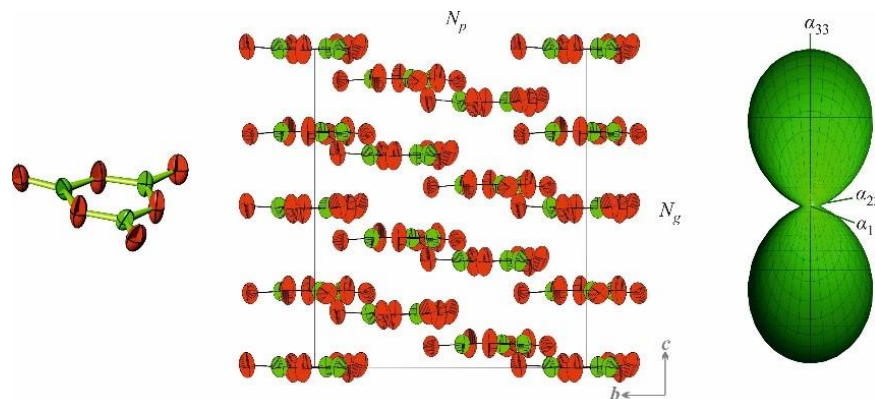


Рисунок 6.6 – Кристаллическая структура β - BaV_2O_4 [83]

$M\text{V}_4\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Бораты данной стехиометрии относятся к каркасным, хотя их каркасы построены из разных группировок.

Борат SrV_4O_7 , проявляет близкое к изотропному термическое расширение ($\alpha_{11} = 7.0$, $\alpha_{22} = 9.3$, $\alpha_{33} = 8.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), что обусловлено его кристаллическим строением. Его полианион состоит только из борокислородных тетраэдров VO_4 (рисунок 6.7а).

BaV_4O_7 описывается в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, основу структуры составляет каркас из триборатных и пентаборатных групп. В пустотах каркаса располагаются атомы бария. Термическое расширение этого моноклинного соединения исследовано в [111], оно резко анизотропно, что связано со сдвиговыми деформациями структуры: $\alpha_{11} = 23$, $\alpha_{22} = -12$, $\alpha_{33} = 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (рисунок 6.7б). Анизотропия коррелирует с ориентировкой пентаборатных групп:

вдоль их оси оно минимально, а в плоскости, перпендикулярной оси максимально.

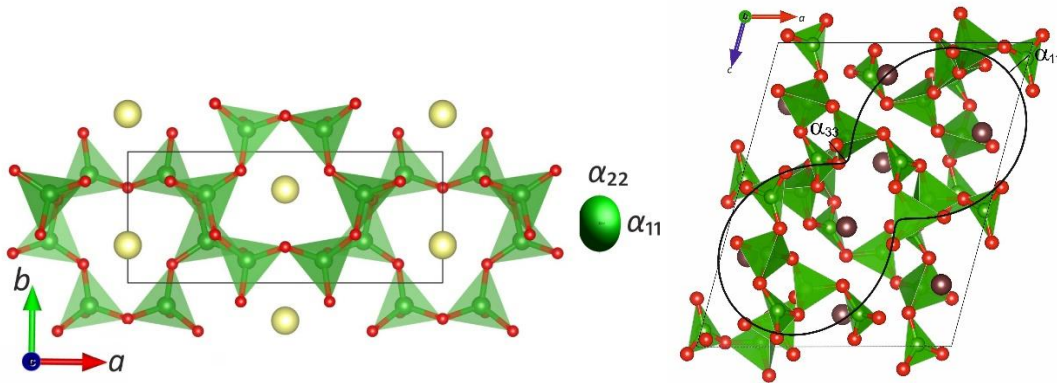


Рисунок 6.7 – Кристаллическая структура SrB_4O_7 и BaB_4O_7

В термическом расширении химических соединений большую роль играют катионы. При построении графика зависимости среднего объемного термического расширения от радиуса щелочноземельного катиона видна тенденция к возрастанию расширения с увеличением радиуса катиона (рисунок 6.8). В стехиометрии $M_3\text{B}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) борат $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ расширяется слабее всего ($\alpha_V = 30 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Такой же характер расширения имеет место в боратах другой стехиометрии: минимальное расширение наблюдается в соединении с катионом меньшего радиуса, т. е. в боратах кальция (бораты Mg не изучены). Такая зависимость является следствием увеличения длин связей M–O и соответственно уменьшения их прочности в ряду от Mg до Ba. Среднее значение объемного расширения постепенно увеличивается от 30 (Mg) до 42 (Ba) $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ за счет увеличения размера M^{2+} (рисунок 6.8).

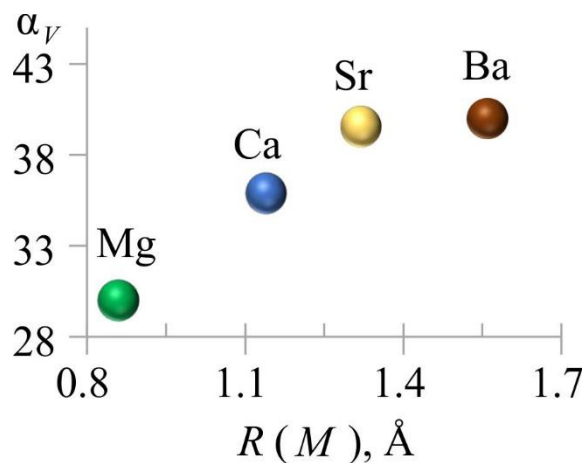


Рисунок 6.8 – График зависимости среднего объемного термического расширения от радиуса щелочноземельного катиона

Зависимость коэффициента объемного термического расширения от содержания B_2O_3 показана на рисунке 6.9. При увеличении содержания B_2O_3 в системах $\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$,

Ва) наблюдается тенденция к уменьшению объемного расширения в результате увеличения степени полимеризации. С возрастанием количества оксида бора, который является центральным атомом в треугольном или тетраэдрическом радикале, увеличивается степень полимеризации анионных радикалов, ослабевают химические связи, уменьшается температура плавления и объемный коэффициент термического расширения [88].

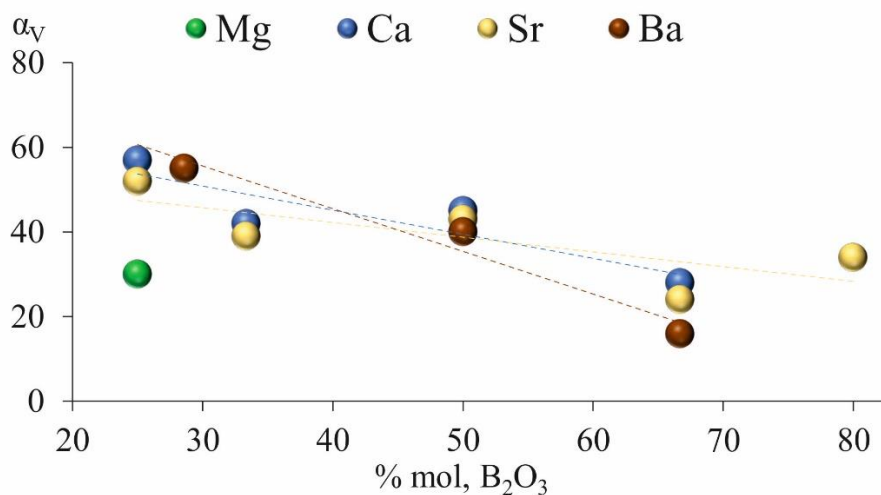


Рисунок 6.9 – График зависимости объемного коэффициента термического расширения от содержания B₂O₃

Прочностные свойства (температура плавления, объемное термическое расширение) химических соединений определяются энергией его наименее прочных связей. В боратах мерой прочности может служить величина остаточного заряда одного треугольника BO₃ / тетраэдра BO₄, поскольку наименее прочными являются связи вне анионных комплексов. Корреляции между температурой плавления, объемного термического расширения и величиной остаточного заряда боратов щелочноземельных металлов показаны на рисунках 6.10 и 6.11. Уменьшение величины остаточного заряда одного треугольного / тетраэдрического радикала диктует практически линейное понижение температуры плавления в ряду боратов с изолированными треугольниками, сдвоенными треугольниками, циклическими группами из трех треугольников и цепей из треугольников. Объемное термическое расширение понижается при уменьшении величины остаточного заряда, что противоречит основной тенденции, согласно которой прочностные свойства соединений понижаются с уменьшением величины остаточного заряда. В данном случае это правило выполняется только для температуры плавления, поскольку объемное термическое расширение является интегральной величиной и зависит от многих факторов (катион, количество полиэдров металла и др.)

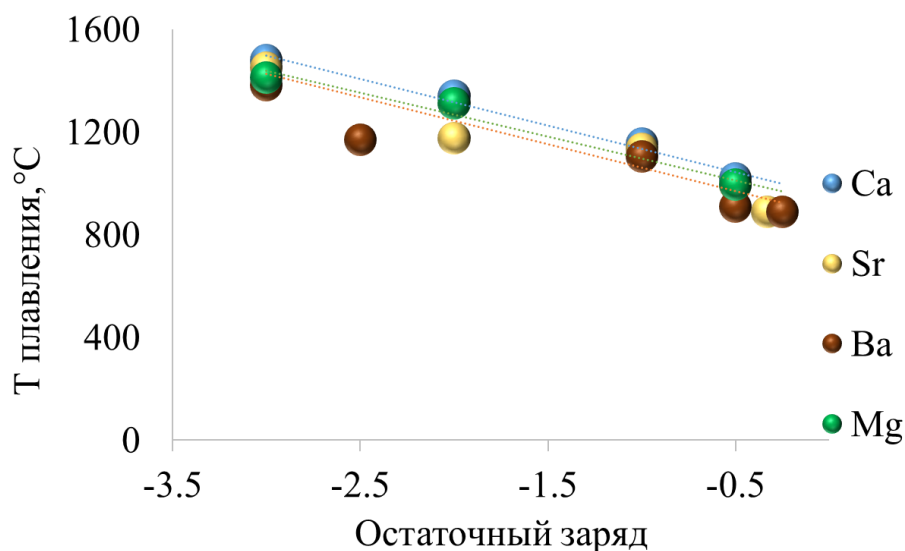


Рисунок 6.10- Зависимость температуры плавления от остаточного заряда полианиона, рассчитанного на один полиэдр

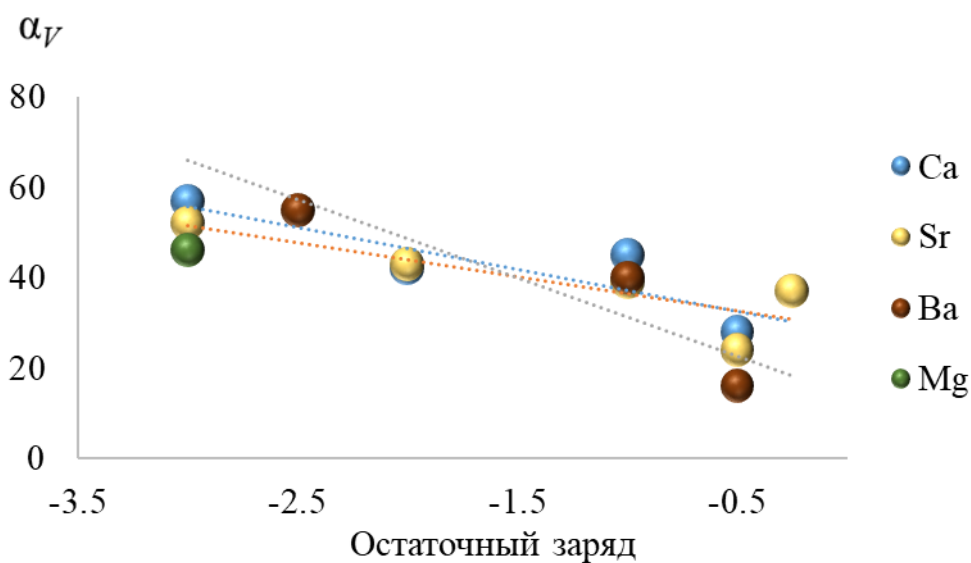


Рисунок 6.11 - Зависимость объемного термического расширения от остаточного заряда полианиона, рассчитанного на один полиэдр

Также для боратов щелочноземельных металлов определены значения параметров структурной сложности в программе Торос [115]. Эффективной концепцией оценки сложности является теория информации Шеннона [116], модифицированная С.В. Кривовичевым для кристаллических структур [117, 118, 119]. Согласно классификации кристаллических структур [118, 119], большая часть боратов щелочноземельных металлов относится к простым (20–100 бит/ячейку) и среднесложным (100–500 бит/ячейку). Одно соединение $Ba_5(BO_3)_2(B_2O_5)$ относится

к очень сложным (1417.65 бит/ячейку). Такое резкое повышение структурной сложности в этом борате бария можно объяснить тем, что он содержит два типа анионных радикалов – изолированные треугольники VO_3 и изолированные диборатные группы V_2O_5 . В целом, с увеличением содержания V_2O_3 в системах $\text{MO}-\text{V}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) сложность боратов возрастает (рисунок 6.12).

Корреляция между температурой плавления и структурной сложностью боратов показана на рисунке 6.13. Наблюдаемое уменьшение температуры плавления боратов щелочноземельных металлов с повышением структурной сложности показывает, что оба свойства являются функцией полимеризации борокислородных радикалов.

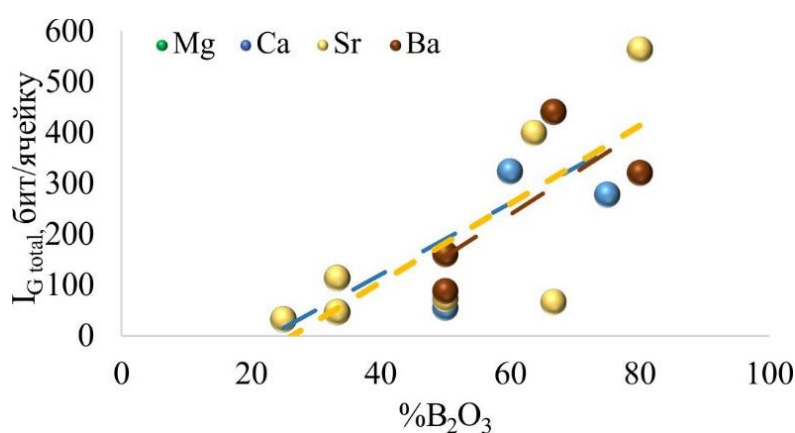


Рисунок 6.12 – Зависимость параметра структурной сложности $I_{G \text{ total}}$ (бит/ячейку) от состава боратов

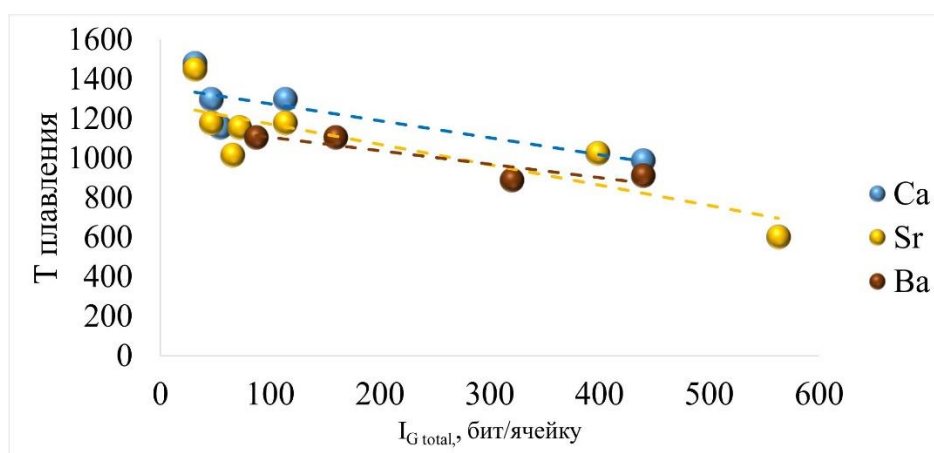


Рисунок 6.13 – Зависимость температуры плавления боратов от параметра структурной сложности $I_{G \text{ total}}$ (бит/ячейку)

Анизотропия термического расширения. Если объемное термическое расширение соединений определяется его наименее прочными связями, то анизотропия расширения отражает скорее распределение наиболее прочных связей [88]. Связь В–О является существенно

ковалентной и поэтому очень короткой (среднее значение длины связи 1.37 Å в треугольниках и 1.47 Å в тетрадрах). По этой причине тепловые колебания атомов бора и кислорода максимальны в направлениях, перпендикулярных этой связи. Наиболее высокая анизотропия расширения наблюдается для боратов $M_3B_2O_6$, $M_2B_2O_5$ (0D), а также MB_2O_4 (1D), построенных из треугольников BO_3 ($M = Ca$ и Sr): структура сильно расширяется перпендикулярно плоскостям BO_3 , т.е. вдоль направления более слабых связей в кристаллической структуре.

Анализ термического расширения боратов кальция, стронция, бария и магния с их кристаллическим строением показал, что среди боратов, построенных из треугольников BO_3 , проявляющих резкую анизотропию термического расширения, максимальной анизотропией характеризуются бораты с минимальным остаточным зарядом анионного полиэдра $[BO_3]^-$ (рисунок 6.14).

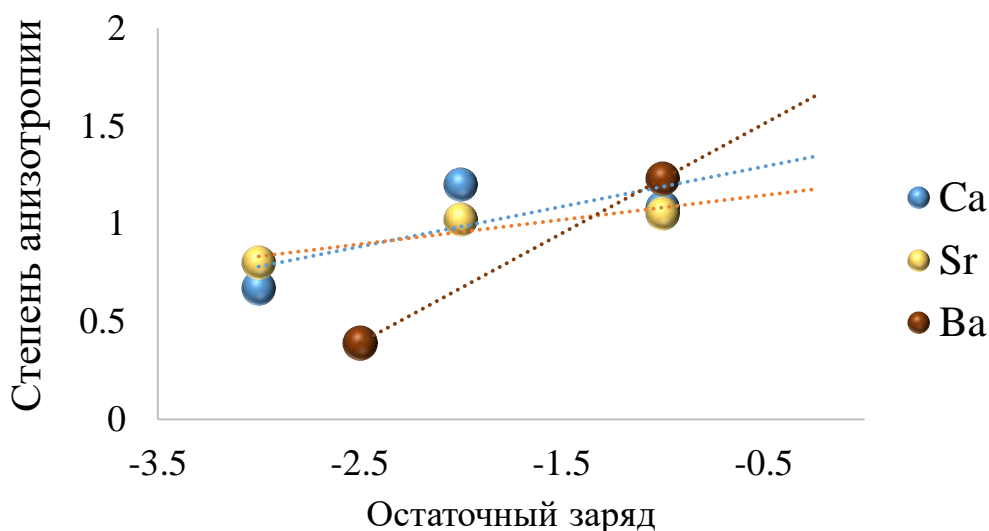


Рисунок 6.14 - Зависимость степени анизотропии от остаточного заряда полианиона, рассчитанного на один полиэдр

6.4 Заключение к главе 6

Исследовано термическое поведение четырех боратов кальция $Ca_3B_2O_6$, $Ca_2B_2O_5$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 . Обнаружены и изучены полиморфные переходы в борате $Ca_2B_2O_5$. Определена кристаллическая структура высокотемпературного полиморфа α - $Ca_2B_2O_5$ методом Ритвельда при 600 °С.

Проведен сопоставительный анализ термического расширения боратов кальция с данными по боратам других щелочноземельных металлов (Mg, Sr, Ba). Выявлены закономерности

изменения прочностных свойств (температура плавления, объемное термическое расширение) от содержания B_2O_3 , радиуса катиона, структурной сложности, а также от остаточного заряда полианиона, рассчитанного на один полиэдр

Основные результаты

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

На основании выполненных исследований боросиликатов:

1. Определена кристаллическая структура низкотемпературного полиморфа β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Основным различием структур низко- и высокотемпературной модификаций является ориентационное упорядочение – разупорядочение боросиликатных псевдоцепей. В моноклинной структуре β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ориентационное упорядочение цепей приводит к образованию сверхструктуры $2a \times b \times 2c$, которая исчезает с повышением температуры в ромбической разупорядоченной структуре α -полиморфа, что вызвано повышением тепловых вибраций атомов и возрастающей подвижностью атомов кислорода. Обратимый моноклинный \leftrightarrow ромбический фазовый переход относится к первому роду. В направлении боросиликатных псевдоцепочек термическое расширение максимально.

2. На базе низкотемпературного полиморфа β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ обнаружен и синтезирован ряд новых твердых растворов β - $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.74$) с анионным замещением $\text{Si}^{4+}\text{O}_4 \rightarrow \text{B}^{3+}\text{O}_3$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии. С повышением температуры моноклинные твердые растворы переходят в ромбические α - $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$: с увеличением содержания B_2O_3 температура перехода возрастает. Выше 900–940 °С ромбические твердые растворы α - $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ начинают разлагаться в твердом состоянии с образованием CaSiO_3 . Термическое расширение обеих модификаций $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и твердых растворов на его основе резко анизотропно и максимально в направлении боросиликатных псевдоцепочек.

3. Синтезированы две новые серии твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_{2+0.5x}\text{SiO}_8$, где $\text{REE} = \text{Yb}, \text{Er}$. Установлено, что при увеличении содержания ионов REE^{3+} происходит обратимый полиморфный переход (моноклинный \leftrightarrow ромбический). При малом количестве допанта твердые растворы имеют моноклинную сингонию и структурно подобны полиморфу β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. При увеличении количества допирующего иона твердые растворы структурно подобны модификации α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ромбической сингонии. Аналогичный полиморфный переход происходит с увеличением температуры. Методами терморентгенографии и ДСК определены температуры полиморфных переходов: гетеровалентное катионное замещение снижает температуру перехода. С увеличением радиуса катиона при гетеровалентном замещении понижается как температура

полиморфного перехода моноклинный \leftrightarrow ромбический, так и количество редкоземельного иона, необходимого для осуществления перехода. Получены люминесцентные характеристики для обеих серий твердых растворов.

По монокристалльным рентгендифракционным данным расшифрованы и уточнены кристаллические структуры двух представителей ряда $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.2$ и 0.3). Экспериментально показано, что в твердых растворах позиция Ca / Yb расщеплена и в результате гетеровалентного замещения $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$ формируются вакансии.

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

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

6. Сопоставительный анализ кристаллического строения боратов кальция, стронция, бария и магния с прочностными свойствами (температура плавления, термическое расширение; данные для Sr-, Ba-, Mg-боратов взяты из литературы) показал, что уменьшение величины остаточного заряда одного треугольного / тетраэдрического радикала диктует практически линейное понижение прочностных свойств в ряду боратов с изолированными треугольниками, вдвоенными треугольниками, циклическими группами из трех треугольников и цепями из треугольников; появление в данных боратах тетраэдров, начиная с остаточного заряда 0.5 не нарушает линейности, что среди боратов, построенных из треугольников BO_3 , и как было показано ранее, проявляющих резкую анизотропию термического расширения, максимальной анизотропией характеризуются бораты с минимальным остаточным зарядом анионного полиэдра $[\text{BO}_3]^-$.

Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Бубнова, Р.С. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, фазовый переход и термическое расширение обеих модификаций / Р.С. Бубнова, С.Н. Волков, **В.А. Юхно**, М.Г. Кржижановская // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 4. – С. 483-494.
2. **Юхно, В.А.** Новые твердые растворы $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ / В.А. Юхно, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43. – № 5. – С. 547-550.
3. Volkov, S. β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$: Six-fold twinning, crystal structure and thermal expansion / S. Volkov, **V. Yukhno**, R. Bubnova, V. Shilovskikh // Zeitschrift für Kristallographie, Crystalline Materials. – 2018. – Vol. 233. – No. 6. – P. 379-390.
4. **Yukhno, V.A.** Novel solid solutions of $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_{2+0.5x}\text{SiO}_8$: Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal properties / V.A. Yukhno, R.S. Bubnova, A.V. Povolotskiy, S.N. Volkov, I.E. Kolesnikov, M.G. Krzhizhanovskaya, V.L. Ugolkov // Solid State Sciences. – 2018. – Vol. 83. – P. 82-89.
5. **Юхно, В.А.** Новые твердые растворы $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{B}_{2+0.5x}\text{SiO}_8$: Синтез, фазовый переход под воздействием изоморфных замещений и температуры, термическое расширение и люминесцентные свойства полиморфов / В.А. Юхно, А.В. Поволоцкий, М.Г. Кржижановская, И.Е. Колесников, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46. – № 5. – С. 497-508.

Тезисы докладов научных конференций:

1. **Юхно, В.А.** Синтез, допирование и фазовый переход в боросиликате $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ / В.А. Юхно, С.Н. Волков, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Конференция «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России». – Санкт-Петербург, 2015. – С.75.
2. **Юхно, В.А.** Люминесцентные свойства и фазовый переход боросиликата $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ / В.А. Юхно, С.Н. Волков, А.В. Поволоцкий, Р.С. Бубнова // VII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург, 2015. – С.137.
3. **Юхно, В.А.** Фазовый переход в $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Научная конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов». – Санкт-Петербург, 2016. – С.16.

4. Юхно, В.А. β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и твердые растворы на основе / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская // Региональная конференция Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России. – Санкт-Петербург, 2016. – С. 118.
5. Волков, С.Н. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, фазовый переход и термическое расширение низко- и высокотемпературной модификаций / С.Н. Волков, В.А. Юхно, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская // VIII Национальная кристаллохимическая конференция. – Суздаль, 2016. – С.238.
6. Юхно, В.А. Стабилизация ромбической модификации $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ионами Yb и ее структура/ В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Первый Российский кристаллографический конгресс. – Москва, 2016 – С. 113.
7. Горелова, Л.А. Температурная эволюция структурно-химической сложности боросиликатов кальция/ Л.А. Горелова, В.А. Юхно [et al.] // Первый Российский кристаллографический конгресс. – Москва, 2016. – С. 68.
8. Bubnova, R. Thermal Expansion of Alkaline-Earth Borates / R. Bubnova, V. Yukhno, M.G. Krzhizhanovskaya, S. Filatov // 32nd European Crystallographic Meeting ECM 32. – Vienna, Austria, 2019. – P. 260.
9. Юхно, В.А. Синтез, строение и свойства люминофоров на основе $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$ ($\text{REE} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Eu}$)/ В.А. Юхно, С.Н. Волков, И.Е. Колесников [et al.] // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. – С.534
10. Юхно, В.А. Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Научные чтения Кристаллохимия в пространстве и времени. – Москва, 2019. – С.107
11. Юхно, В.А. Новые боросиликаты в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: кристаллические структуры, термические и люминесцентные свойства / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // XVII Молодежная конференция ИХС РАН. – Санкт-Петербург, 2019. – С.120-121.

Список сокращений и условных обозначений

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database (База данных неорганических кристаллических структур)

PDF – Powder Diffraction File (База порошковых дифракционных данных)

REE – редкоземельный элемент

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

КРС – комбинационное рассеяние света

К. ч. – координационное число

Пр. гр. – пространственная группа

ТГ – термогравиметрия

Список использованной литературы

1. Weber, W.J. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition / W.J. Weber, R.C. Ewing, C.A. Angell, G.W. Arnold, A.N. Cormack, J.M. Delaye, A.M. Stoneham // *Journal of Materials Research*. – 1997. – Vol. 12. – No. 8. – P. 1948-1978.
2. Tummala, R.R. Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s / R.R. Tummala // *Journal of the American Ceramic Society*. – Vol. 74. – No. 5. – P. 895-908.
3. Eberstein, M. Influence of the glass phase on densification, microstructure, and properties of low-temperature cofired ceramics / M. Eberstein, T. Rabe, W.A. Schiller // *Int. J. Ceram. Technol.* – 2006. – Vol. 3. – P. 428-436.
4. Sebastian, M.T. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review / M.T. Sebastian, H. Jantunen // *Intern. Mater. Rev.* – 2008. – Vol. 53. – P. 57-90.
5. Lu, X. Improved osteogenesis of boron incorporated calcium silicate / X. Lu, K. Li, Y. Xie, S. Qi, Q. Shen, J. Yu, L. Huang, X. Zheng // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2019. – Vol. 107. – No. 1. – P. 12-24.
6. Pu, Y. In situ hydroxyapatite nanofiber growth on calcium borate silicate ceramics in SBF and its structural characteristics / Y. Pu, Y. Huang, S. Qi, C. Chen, H.J. Seo // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2015. – Vol. 55. – P. 126-130.
7. Hunt, J.R. Reticular synthesis of covalent organic borosilicate frameworks / J.R. Hunt, C.J. Doonan, J.D. LeVangie, A.P. Côté, O.M. Yaghi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – No. 36. – P. 11872-11873.
8. Mai, H.X. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controlled synthesis and optical properties. / H.X. Mai, Y.W. Zhang, R. Si, Z.G. Yan, L.D. Sun, L.P. You, C.H. Yan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – No. 19. – P. 6426-6436.
9. Tu, D. Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals / D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, X. Chen // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol. 52. – No. 4. – P. 1128-1133.
10. Wang, P. Functionalized polymer nanofibers: a versatile platform for manipulating light at the nanoscale / P. Wang, Y. Wang, L. Tong // *Light Sci Appl*. – 2013. – Vol. 2. – No. 10. – P. e102.
11. Shin, S.H. Charge-transfer nature in luminescence of YNbO₄: Bi blue phosphor / S.H. Shin, D.Y. Jeon, K.S. Suh // *J Appl Phys*. – 2001. – Vol. 90. – No. 12. – P. 5986-5990.
12. Hawthorne, F.C. The crystal chemistry of boron / F.C. Hawthorne, P.C. Burns, J.D. Grice // *Rev. Mineral.* – 1996. – Vol. 33. – P. 41-116.

13. Филатов, С.К. Систематическая кристаллохимия / С.К. Филатов, С.В. Кривовичев, Р.С. Бубнова. СПб: С-Петерб. ун-та., 2019. – 231 с.
14. Белов, Н.В. Очерки по структурной минералогии / Н.В. Белов. Москва: Недра., 1976. – 344 с.
15. Liebau, F. Structural chemistry of silicates: Structure, bonding, and classification / F. Liebau. Berlin: Springer-Verlag., 1985.
16. Белов, Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами / Н.В. Белов. М.: Изд-во Акад. наук СССР., 1961. – 68 с.
17. Бубнова, Р.С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов / Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. Санкт-Петербург: Наука., 2008. – 760 с.
18. Кржижановская, М.Г. Кристаллография и высокотемпературная кристаллохимия безводных боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов / М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов // Журнал структурной химии. – 2014. – Т. 55. – С. 163-177.
19. Krzhizhanovskaya, M.G. Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B / M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, S.K. Filatov – 2019. – Vol. 60. – No. 4. – P. 129–139.
20. Schmid, S. High-temperature synthesis, single-crystal X-ray structure determination and solid-state NMR investigations of $Ba_7(SiO_4)(BO_3)_3CN$ and $Sr_7(SiO_4)(BO_3)_3CN$. / S. Schmid, Senker, W. Schnick // Solid State Chem. – 2003. – Vol. 174. – P. 221–228.
21. Mueller-Bunz, Einkristalle des Cer(III)-Borosilicats $Ce_3(BSiO_6)(SiO_4)$. / Mueller-Bunz, Grossholz, Schleid // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2001. – Vol. 627. – P. 1436–1438.
22. Serhan, K. The crystal structure of a new borogermanosilicate $Nd_3BGe_{1.08}Si_{0.92}O_{10}$ / K. Serhan, M. Taibi, Aride, A. Boukhari, J. Darriet, Le Flem // J. Solid State Chem. – 1994. – Vol. 110. – P. 384–388.
23. Peacor, D.R. Crystal structure of boralsilite and its relation to a family of boroaluminosilicates, sillimanite, and andalusite / D.R. Peacor, R.C. Rouse, E.S. Grew // Am. Miner. – 1999. – Vol. 84. – P. 1152–1161.
24. Donnay, The determination of crystal structure of tourmaline / Donnay, M.J. Buerger // Acta Cryst. – 1950. – Vol. 3. – P. 379–388.
25. Finney, J.J. Crystal structure of the calcium silicoborate, howlite / J.J. Finney, Umbasar, J.A. Konnert, J.R. Clark // Am. Miner. – 1970. – Vol. 55. – P. 716–728.
26. Whitfield, P.S. $LiNaSiB_3O_7(OH)$ – novel structure of the new borosilicate mineral jadarite determined from laboratory powder diffraction data. / P.S. Whitfield, Y. Le Page, J.D. Grice, C.J. Stanley, G.C. Jones, M.S. Rumsey, C. Blake, A.C. Roberts, J.A.R. Stirling, G.J.C. Carpenter // Acta Cryst. B. – 2007. – Vol. 63. – P. 396–401.

27. Ghose, S. Structural chemistry of borosilicates. I. Garrelsite, $\text{NaBa}_3\text{Si}_2\text{B}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_4$: A silicoborate with the pentaborate $(\text{B}_5\text{O}_{12})_9$ polyanion. / S. Ghose, Wan, H.H. Ulbrich // *Acta Cryst. B.* – 1976. – Vol. 32. – P. 824–832.
28. Krzhizhanovskaya, M. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ / M. Krzhizhanovskaya, L. Gorelova, R. Bubnova, Filatov // *Z. Krist.* – 2013. – Vol. 228. – P. 544–549.
29. Carlson, E.T. The System $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ / E.T. Carlson // *Bur. Stand. J. Res.* – 1932. – Vol. 9. – No. 6.
30. Yu, H. Thermodynamic assessment of the CaOB_2O_3 system / H. Yu, Q. Chen, Z. Jin // *Calphad.* – 1999. – Vol. 23. – No. 1. – P. 101-111.
31. Lin, Q.S. Calcium pyroborate, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ / Q.S. Lin, W.D. Cheng, J.T. Chen, J.S. Huang // *Acta Crystallographica C.* – 1999. – Vol. 55. – No. 1. – P. 4-6.
32. Ji, Y. Structure of $2\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ / Y. Ji, J. Liang, S. Xie, N. Zhu, Y. Li // *Acta Crystallographica C.* – 1993. – Vol. 49. – No. 1. – P. 78-79.
33. Kusachi, I. Shimazakiite-4 M and shimazakiite-4 O, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, two polytypes of a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan / I. Kusachi, S. Kobayashi, Y. Takechi, Y. Nakamuta, T. Nagase, K. Yokoyama, S. Matsubara // *Mineralogical Magazine.* – 2013. – Vol. 77. – No. 1. – P. 93-105.
34. Marezio, M. Refinement of the calcium metaborate structure / M. Marezio, H.A. Plettinger, W.H. Zachariasen // *Acta Crystallographica.* – 1963. – Vol. 16. – No. 5. – P. 390-392.
35. Shashkin, D.P. Crystalline structure of calciborite– $\text{CaB}_2\text{O}_4=\text{Ca}_2(\text{BO}_3)(\text{BO}_2)$ / D.P. Shashkin, M.A. Simonov, N.V. Belov // *Doklady Akademii Nauk.* – 1970. – Vol. 195. – P. 345-348.
36. Marezio, M. The crystal structure of the high-pressure phase CaB_2O_4 (III) / M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier // *Acta Crystallographica B.* – 1969. – Vol. 25. – No. 5. – P. 955-964.
37. Marezio, M. The crystal structure of the high-pressure phase CaB_2O_4 (IV), and polymorphism in CaB_2O_4 / M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier // *Acta Crystallographica B.* – 1969. – Vol. 25. – No. 5. – P. 965-970.
38. Neuhaus, Synthese strukturverhalten+ valenzzustande der anorganischen materie im bereich hoher+ hochster drucke / Neuhaus // *Chimia.* – 1964. – Vol. 18. – P. 93.
39. Huppertz, $\beta\text{-CaB}_4\text{O}_7$: a new polymorph synthesized under high-pressure/high-temperature conditions / Huppertz // *Zeitschrift für Naturforschung B.* – 2003. – Vol. 58. – No. 4. – P. 257-265.
40. Zayakina, N. Crystal structure of $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ / N. Zayakina, A.A. Brovkin // *Kristallografiya.* – 1976. – Vol. 21. – P. 502-506.

41. Chen, X. Synthesis and crystal structure of a new calcium borate, $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$. / X. Chen, M. Li, X. Chang, H. Zang, W. Xiao // *Journal of alloys and compounds*. – 2008. – Vol. 464. – No. 1-2. – P. 332-336.
42. Vogt, J.H.L. Die Silikatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und die Schmelzpunkt-Erniedrigung. / J.H.L. Vogt // *J. Dybwad*. – Vol. 1903. – No. 1.
43. Day, A.L. The lime-silica series of minerals / A.L. Day, E.S. Shepherd // *J American Chem Society*. – 1906. – Vol. 28. – No. 9. – P. 1089-1114.
44. Zaitsev, A.I. Thermodynamics of CaO-SiO_2 and MnO-SiO_2 melts: II. Thermodynamic modeling and phase-equilibrium calculations / A.I. Zaitsev, B.M. Mogutnov // *Inorganic materials*. – Vol. 33. – No. 8. – P. 823-831.
45. Шабанова, Г.Н. Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконийсодержащих систем / Г.Н. Шабанова, Я.Н. Пятак, В.В. Тараненкова, Е.М. Прокурня, В.К. Мокрицкая, А.Н. Корогодская. Харьков: Рожко., 2016. – 247 с.
46. Flint, E.P. The System Lime-boric oxide-silica / E.P. Flint, L.S. Wells // *Part J Research National Bureau of Standards*. – 1936. – Vol. 17. – P. 727-752.
47. Taylor, H.F.W. The crystal structure of kilchoanite, $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$, with some comments on related phases. / H.F.W. Taylor // *Mineralogical Magazine*. – 1971. – Vol. 38. – No. 293. – P. 26-31.
48. Saburi, S. Refinement of the structure of rankinite. / S. Saburi, I. Kusachi, C. Henmi, A. Kawahara, K. Henmi, I. Kawada // *Mineralogical Journal*. – 1976. – Vol. 8. – No. 4. – P. 240-246.
49. Hesse, K.F. Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite) / K.F. Hesse // *Z. Kristallogr.-Cryst. Mat.* – 1984. – Vol. 168. – No. 1-4. – P. 93-98.
50. Yang, H. On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO_3) / H. Yang, C.T. Prewitt // *Am. Mineral.* – 1999. – Vol. 84. – No. 5-6. – P. 929-932.
51. Suzuki, K. Study on the system of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ / K. Suzuki, I. Hira // *Yogyo Kyokai Shi*. – 1970. – Vol. 78. – P. 189-195.
52. Fletcher, J.G. Phase relations in the system $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / J.G. Fletcher, F.P. Glasser // *Journal of materials science*. – 1993. – Vol. 28. – P. 2677-2686.
53. Bauer, H. Über Diadochie zwischen Aluminium und Bor in Gehlenit / H. Bauer // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. – 1962. – Vol. 5. – P. 127-140.
54. Veron, E. Synthesis and structure determination of $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_2/3\text{O}_8/3$: a new calcium borosilicate / E. Veron, M.N. Garaga, D. Pelloquin, S. Cadars, M. Suchomel, E. Suard, D. Massiot, V. Montoillout, G. Matzen, M. Allix // *Inorg. Chem*. – 2013. – Vol. 52. – P. 4250-4258.

55. Krzhizhanovskaya, M.G. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of Sr₃B₂SiO₈ borosilicate / M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, S.V. Krivovichev, O.L. Belousova, S.K. Filatov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – Vol. 183. – P. 2352–2357.
56. Dunbar, C. The structure of danburite, CaB₂Si₂O₈ / C. Dunbar, F. Machatschki // *Zeitschrift fuer Kristallographie*. – 1931. – Vol. 76. – P. 133-145.
57. Gorelova, L. High temperature behaviour of danburite-like borosilicates MB₂Si₂O₈ (M = Ca, Sr, Ba) / L. Gorelova, S. Filatov, M. Krzhizhanovskaya, R. Bubnova // *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*. – 2015. – Vol. 56. – P. 189-196.
58. Giuli, G. Rietveld refinement of okayamalite, Ca₂SiB₂O₇: Structural evidence for the, B/Si ordered distribution / G. Giuli, L. Bindi, P. Bonazzi // *American Mineralogist*. – 2000. – Vol. 85. – P. 1512-1515.
59. Krzhizhanovskaya, M.G. High-temperature crystal chemistry of layered calcium borosilicates: CaBSiO₄(OH) (datolite), Ca₄B₅Si₃O₁₅(OH)₅ ('bakerite') and Ca₂B₂SiO₇ (synthetic analogue of okayamalite) / M.G. Krzhizhanovskaya, L. Gorelova, R. Bubnova, I. Pekov, S. Krivovichev // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2018. – Vol. 45. – P. 463–473.
60. Baylor, R. Subsolidus Phase Equilibria in the System SrO–B₂O₃–SiO₂ / R. Baylor, J.J. Brown // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1976. – Vol. 59. – P. 21–23.
61. Witzmann, H. Zur Bildung wasserfreier Strontiumborate. Ein Beitrag zum Zustandsdiagramm des Systems SrO-B₂O₃ / H. Witzmann, W. Beulich // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1964. – Vol. 225. – No. 1. – P. 336-341.
62. Lin, Q.S. Crystal and electronic structures and linear optics of strontium pyroborate / Q.S. Lin, W.D. Cheng, J.T. Chen, J.S. Huang // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – Vol. 144. – No. 1. – P. 30-34.
63. Volkov, S. Orientational order-disorder $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha' \leftrightarrow \alpha$ phase transitions in Sr₂B₂O₅ pyroborate and crystal structures of β and α phases. / S. Volkov, M. Dušek, R. Bubnova, M. Krzhizhanovskaya, V. Ugoikov, E. Obozova, S. Filatov // *Acta Crystallographica Section B*. – 2017. – Vol. 73. – No. 6. – P. 1056-1067.
64. Kim, J.B. Strontium Metaborate, SrB₂O₄ / J.B. Kim, K.S. Lee, I.H. Suh, J.H. Lee, J.R. Park, Y.H. Shin // *Acta Crystallographica Section C*. – Vol. 52. – No. 3. – P. 498-500.
65. Pan, F. Growth, characterization and nonlinear optical properties of SrB₄O₇ crystals / F. Pan, G. Shen, R. Wang, X. Wang, D. Shen // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – Vol. 241. – No. 1-2. – P. 108-114.
66. Vasiliev, A.D. The trigonal polymorph of strontium tetraborate, β -SrB₄O₇. / A.D. Vasiliev, A.V. Cherepakhin, A.I. Zaitsev // *Acta Crystallographica Section E*. – 2010. – Vol. 66. – No. 6. – P. i48-

i48.

67. Лапшин, А.Е. Синтез и кристаллическая структура бората стронция $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ / А.Е. Лапшин, Е.О. Литовчик, И.Г. Полякова, Ю.Ф. Шепелев // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – № 6. – С. 907-911.
68. Tang, Z. Synthesis and crystal structure of a new strontium borate, $\text{Sr}_2\text{B}_{16}\text{O}_{26}$ / Z. Tang, X.A. Chen, M. Li // Solid State Sciences. – 2008. – Vol. 10. – No. 7. – P. 894–900.
69. Donghai, A. Versatile Coordination Mode of $\text{LiNaB}_8\text{O}_{13}$ and α - and β - $\text{LiKB}_8\text{O}_{13}$ via the Flexible Assembly of Four-Connected B_5O_{10} and B_3O_7 Groups / A. Donghai, K. Qingrong, Z. Min, Y. Yun, L. Danni, Y. Zhihua, P. Shilie, C. Huimin, S. Zhi, S. Yi, M. Miriding // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 55. – P. 552–554.
70. Filatov, S.K. Thermal expansion and structural complexity of strontium borates / S.K. Filatov, M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, A.P. Shablinskii, O.L. Belousova, V.A. Firsova // Structural Chemistry. – 2016. – Vol. 27. – No. 6. – P. 1663-1671.
71. Escola, P. The silicates of strontium and barium / P. Escola // Am. Jour. Sci. – 1922. – Vol. 4. – P. 331–375.
72. Greig, C.J.W. Immiscibility in silicate melts / C.J.W. Greig // Am. J. Sci. – 1927. – Vol. 13. – No. 74. – P. 133–154.
73. Machida, K.I. High-pressure synthesis, crystal structures, and luminescence properties of europium (II) metasilicate and europium (II) – activated calcium and strontium metasilicate / K.I. Machida, G.Y. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada, M. Koizumi, K. Suito, A. Onodera // Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 21. – P. 1512–1519.
74. Endo, T. Solution-processed dioctylbenzothienobenzothiophene-based top-gate organic transistors with high mobility, low threshold voltage, and high electrical stability. / T. Endo, T. Nagase, T. Kobayashi, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Naito // Applied physics express. – 2010. – Vol. 3. – No. 12. – P. 121601.
75. Kojitani, H. Rietveld analysis of a new high-pressure strontium silicate SrSi_2O_5 / H. Kojitani, M. Kido, M. Akaogi // Phys. Chem. Miner. – 2005. – Vol. 32. – P. 290–294.
76. Белоконева, Е.Л. Кристаллическая структура $\text{Sr}_4\text{B}_2\text{SiO}_9$ с дефицитным орторадикалом $[(\text{B}_{0.67}\text{Si}_{0.33})\text{O}_3]$ / Е.Л. Белоконева, А.Н. Горюнова, Б.В. Милль // Журнал неорганической химии. – 1997. – Т. 42. – № 10. – С. 1614–1619.
77. Тюрнина, Н.Г. Область стеклообразования и порядок образования кристаллических фаз в системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Н.Г. Тюрнина, О.Л. Белоусова, А.И. Доманский, Л.А. Доронина, В.Л. Уголков // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 10. – № 3. – С. 363–375.
78. Белоусова, О.Л. Твердые растворы ряда $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_8-3x$ в тройной системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О.Л. Белоусова, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова, В.Л. Уголков // Физика и химия

- стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 910–915.
79. Volkov, S. Incommensurate modulation and thermal expansion of $\text{Sr}_3\text{B}_2 + x\text{Si} - x\text{O}_8 - x/2$ solid solutions. / S. Volkov, R. Bubnova, N. Bolotina, M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova, S. Filatov // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2015. – Vol. 71. – No. 5. – P. 489-497.
 80. Berger, T. High-Pressure Synthesis and Structure Refinement of Strontium Danburite, $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / T. Berger, K.J. Range // *ChemInform*. – 1996. – Vol. 27. – No. 24.
 81. Pautov, L.A. Hawthorne F.C. Maleevite, $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and pekovite, $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, new mineral species from the, Dara-i-Pioz alkaline massif, Northern Tajikistan: Description and crystal structure / L.A. Pautov, A.A. Agakhanov, E.V. Sokolova // *The Canadian Mineralogist*. – 2004. – Vol. 42. – P. 107–119.
 82. Bubnova, R.S. High-temperature borate crystal chemistry / R.S. Bubnova, S.K. Filatov, // *Z. Kristallogr.* – 2013. – Vol. 228. – P. 395–427.
 83. Bubnova, R.S. Strong anisotropic thermal expansion in borates / R.S. Bubnova, S.K. Filatov // *physica status solidi (b)*. – 2008. – Vol. 245. – No. 11. – P. 2469-2476.
 84. Stein, W.D. Structural investigations of the tetraborates MB_4O_7 (M= Pb, Sr, Ba) / W.D. Stein, Liebertz, P. Becker, L. Bohatý, M. Braden // *The European Physical Journal B*. – 2012. – Vol. 85. – No. 7. – P. 236.
 85. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Karlsruhe, Germany. 2012.
 86. Бубнова, Р.С. Программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях / Р.С. Бубнова, В.А. Фирсова, С.Н. Волков, С.К. Филатов // *Физика и химия стекла*. – 2018. – Т. 44. – № 1. – С. 48-60.
 87. Filatov, S.K. Anomale Warmeausdehnung von V_2O_5 / S.K. Filatov // *Kristall und Technik*. – 1971. – Vol. Bd 6. – P. 777–785.
 88. Филатов, С.К. Высокотемпературная кристаллохимия / С.К. Филатов. Л.: Недра., 1990. – 288 с.
 89. Бубнова, Р.С. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие. / Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. СПб: С.-Петербург. гос. ун-т., 2013. – 143 с.
 90. 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. – № 3. – С. 505–509.
 91. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H.M.

- Rietveld // *Acta Crystallogr.* – 1967. – Vol. 22. – P. 151–152.
92. Rietveld, H.M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – Vol. 2. – P. 65–71.
93. Petříček, V. Crystallographic computing system JANA2006: general features. / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials.* – 2014. – Vol. 229. – No. 5. – P. 345-352.
94. Бубнова, Р.С. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации β -Ca₃B₂SiO₈, фазовый переход и термическое расширение обеих модификаций / Р.С. Бубнова, С.Н. Волков, В.А. Юхно, М.Г. Кржижановская // *Физика и химия стекла.* – 2016. – Т. 42. – № 4. – С. 483-494.
95. Bruker APEX2 and SADABS. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA / Bruker – 2003.
96. Юхно, В.А. Новые твердые растворы Ca₃B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2} / В.А. Юхно, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // *Физика и химия стекла.* – 2017. – Т. 43. – № 5. – С. 547-550.
97. Palatinus, L. SUPERFLIP—a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. / L. Palatinus, G. Chapuis // *Journal of Applied Crystallography.* – 2007. – Vol. 40. – No. 4. – P. 786-790.
98. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr.* – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.
99. Yuhno, V.A. Novel solid solutions of Ca_{3–1.5x}Yb_x□_{0.5x}B₂SiO₈: Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal properties / V.A. Yuhno, R.S. Bubnova, A.V. Povolotskiy, S.N. Volkov, I.E. Kolesnikov, M.G. Krzhizhanovskaya, V.L. Ugolkov // *Solid State Sciences.* – 2018. – Vol. 83. – P. 82-89.
100. McMillan, P. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy / P. McMillan // *Am. Mineral.* – 1984. – Vol. 69. – P. 622-644.
101. Volkov, S. Two novel centrosymmetric barium strontium borates with a deep-UV cut-off edge: Ba₂Sr₃B₄O₁₁ and Ba₃Sr₃B₄O₁₂ / S. Volkov, R. Bubnova, V. Povolotskiy, V. Ugolkov, M. Arsent'ev // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2020. – Vol. 281. – P. 121023.
102. Jaroszewski, K. Bifunctional Bi₂ZnOB₂O₆: Nd³⁺ single crystal for near infrared lasers: luminescence and μ -Raman investigations / K. Jaroszewski, P. Gluchowski, M.G. Brik, T. Pedzins, A. Malchrowski, M. Chronik, D. Kasproicz // *Crystal Growth & Design.* – 2017. – Vol. 17. – P. 3656-3664.
103. Janulevicius, M. Luminescence and luminescence quenching of highly efficient Y₂Mo₄O₁₅:Eu³⁺ phosphors and ceramics / M. Janulevicius, P. Marmokas, Misevicius, J. Grigorjevaite, L. Mikoliunaite, Sakirzanovas, Katelnikovas // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 26098.

104. Южно, В.А. Новые твердые растворы $\text{Ca}_3 - 1.5x\text{Er}_x\text{O} \cdot 0.5x\text{B}_2\text{SiO}_8$: Синтез, фазовый переход под воздействием изоиорфных замещений и температуры, термическое расширение и люминесцентные свойства полиморфов / В.А. Южно, А.В. Поволоцкий, М.Г. Кржижановская, И.Е. Колесников, Р.С. Бубнова // *Физика и химия стекла*. – 2020. – Т. 46. – № 5. – С. 497-508.
105. Hou, W. Red, green and blue emissions coexistence in white-light-emitting $\text{Ca}_{11}(\text{SiO}_4)_4(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor / Hou, W. Jiang, Y. Fang, F. Huang // *J. Mater. Chem. C*. – 2013. – Vol. 1. – P. 5892.
106. Smith, J.V. The crystal structure of spurrite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$. II. Description of structure. / J.V. Smith, I.L. Karle, H. Hauptman, J. Karle. // *Acta Cryst.* – 1960. – Vol. 13. – P. 454-458.
107. Colville, A.A. Paraspurrite, a new polymorph of spurrite from Inyo County, California. / A.A. Colville, P.A. Colville // *Am. Miner.* – 1977. – Vol. 62. – P. 1003-1005.
108. Grice, J.D. Discreditation of paraspurrite. / J.D. Grice, P.M. Adams, R. Rowe // *Am. Miner.* – 2010. – Vol. 95. – P. 876-879.
109. Volkov, S. β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$: Six-fold twinning, crystal structure and thermal expansion / S. Volkov, V. Yukhno, R. Bubnova, V. Shilovskikh // *Zeitschrift für Kristallographie, Crystalline Materials*. – 2018. – Vol. 233. – No. 6. – P. 379-390.
110. Фирсова, В. Термическое расширение $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ / В. Фирсова, А. Шаблинский, Д. Ершов, Р. Бубнова // *Физика и химия стекла*. – 2019. – Т. 45. – № 4. – С. 302-304.
111. Филатов, С.К. Термическое расширение боратов β - BaB_2O_4 и BaB_4O_7 / С.К. Филатов, Н.В. Николаева, Р.С. Бубнова, И.Г. Полякова // *Физика и химия стекла*. – 2006. – Т. 32. – С. 647-655.
112. Sadanaga, R. The crystal structure of kotoite $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ / R. Sadanaga // *X-RAYS*. – 1948. – Vol. 5. – P. 2-7.
113. Федоров, П.П. Борат бария β - BaB_2O_4 – материал для нелинейной оптики / П.П. Федоров // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71. – С. 741-763.
114. Fröhlich, R. Crystal structure of the low-temperature form of BaB_2O_4 / R. Fröhlich // *Z. Kristallogr.* – 1984. – Vol. Bd 168. – P. 109–112.
115. Blatov, V. ToposPro: Program Package for Multipurpose Crystallochemical Analysis / V. Blatov, A. Shevchenko // *ToposPro V5. 0, Program Package for Multipurpose Crystallochemical Analysis*. – 2014.
116. Shannon, C.E. The Mathematical Theory of Communication, by CE Shannon (and Recent Contributions to the Mathematical Theory of Communication) / C.E. Shannon, W. Weaver // *University of Illinois Press*. – 1949.

117. Krivovichev, S.V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach / S.V. Krivovichev // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* – 2012. – Vol. 68. – P. 393–398.
118. Krivovichev, S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world / S.V. Krivovichev // *Mineral. Mag.* – 2013. – Vol. 77. – P. 275–326.
119. Krivovichev, S.V. Which inorganic structures are the most complex? / S.V. Krivovichev // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53. – P. 654–661.
120. A.P.E.X.2 Bruker, A.X.S. Sadabs Bruker, Madison, Wisconsin, USA. 2003.
121. Volkov, S. Two novel centrosymmetric barium strontium borates with a deep-UV cut-off edge: Ba₂Sr₃B₄O₁₁ and Ba₃Sr₃B₄O₁₂. / S. Volkov, R. Bubnova, A. Povolotskiy, V. Ugolkov, M. Arsent'ev // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2020. – Vol. 281. – P. 121023.