

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Демина Софья Владимировна

**НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ Ва-СОДЕРЖАЩИХ
БОРАТОВ V_i и Y : ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ,
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ**

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор С.К. Филатов

Санкт-Петербург

2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1. Кристаллохимия боратов систем $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$).....	18
1.1 Общие черты кристаллохимии боратов.....	18
1.2 Классификация боратов	18
1.3 Основные борокислородные группировки.....	19
1.4 Термическое расширение боратов с изолированными треугольными радикалами BO_3 и триборатными группами B_3O_6	20
1.5 Основные принципы высокотемпературной кристаллохимии боратов.....	21
1.6 Бораты в природе	22
1.6.1 Бораты щелочноземельных металлов	22
1.6.2 Бораты редких земель	24
1.7 Бораты системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	26
1.7.1 Синтетические бораты системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	26
1.7.2 Бораты семейства $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).....	29
1.7.3 Поведение боратов семейства $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) при высоких температурах.....	34
1.7.4 Люминесцентные свойства боратов семейства $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), активированных REE^{3+} ионами.....	37
1.8 Бораты систем $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}$)	38
1.8.1 Синтетические бораты систем $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}$)	38
1.8.2 Бораты семейства $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$)	41
1.8.3 Термическое расширение боратов семейства $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$)	44
1.8.4 Люминесцентные свойства боратов семейства $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$)	47
1.8.5 Изоструктурные боратам $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) природные и синтетические соединения	48
1.9 Заключение к главе 1	51

Глава 2. Методы синтеза и исследования	52
2.1 Методы синтеза.....	53
2.1.1 Кристаллизация из стеклокерамики	54
2.1.2 Получение поли- и монокристаллов из расплава.....	55
2.2 Методы исследования	55
2.2.1 Рентгендифракционные методы исследования.....	55
2.2.1.1 Рентгенофазовый анализ (РФА).....	56
2.2.1.2 Рентгеноструктурный анализ (РСА).....	56
2.2.1.3 Порошковая терморентгенография	58
2.2.2 Комплексный термический анализ: термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	58
2.2.3 Спектроскопические методы исследования	59
2.2.3.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС спектроскопия).....	59
2.2.3.2 Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия).....	59
2.2.3.3 Люминесцентная спектроскопия	59
Глава 3. Бораты $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, активированные и со-активированные ионами REE^{3+} . Результаты и обсуждение	61
3.1 Бораты $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)	61
3.1.1 Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$	61
3.1.2 Результаты уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$)	63
3.1.3 Распределение катионов Eu^{3+} по позициям $M1, M2, M3$	67
3.1.4 Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$	68
3.1.5 Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$	69
3.2 Бораты $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)	72

3.2.1	Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$	72
3.2.2	Результаты уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$)	74
3.2.3	Распределение катионов Sm^{3+} по позициям $M1, M2, M3$	76
3.2.4	Результаты порошковой терморентгенографии бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$	76
3.2.5	Результаты комплексного термического анализа (ДСК) бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$	80
3.2.6	Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$...	81
3.3	Бораты $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4, 0.45$)	83
3.3.1	Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$	83
3.3.2	Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$	84
3.4	Бораты $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$)	85
3.4.1	Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$	86
3.4.2	Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$	87
3.5	Бораты $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)	90
3.5.1	Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$	90
3.5.2	Результаты уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.3, 0.4$)	92
3.5.3	Распределение катионов Tb^{3+} по позициям $M1, M2, M3$	94
3.5.4	Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$	95
3.6	Бораты $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)	97
3.6.1	Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$	98

3.6.2	Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$	99
3.7	Обсуждение результатов.....	101
3.7.1	Области существования непрерывных твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{REE}_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$).....	101
3.7.2	Анализ заселенностей кристаллографических позиций боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$).....	103
3.7.3	Химические деформации в боратах $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)	104
3.8	Заключение к главе 3	106
Глава 4. Бораты $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$. Результаты и обсуждение		108
4.1	Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$	108
4.2	Результаты уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$..	109
4.3	Результаты порошковой терморентгенографии боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	112
4.4	Результаты уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ при высоких температурах методом Ритвельда	117
4.5	Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$	118
4.6	Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$...	120
4.7	Результаты термолюминесцентной спектроскопии боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$	122
4.8	Обсуждение результатов.....	123
4.8.1	Кристаллические структуры боратов $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре.....	123
4.8.2	Кристаллические структуры боратов $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ при высоких температурах.....	126
4.9	Заключение к главе 4	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		134

Перечень сокращений и условных обозначений	137
Список литературы	138
Иные публикации с основными научными результатами диссертации	148
Приложение А	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы. Разработка новых материалов на основе известных неорганических соединений с полезными свойствами необходима для развития различных отраслей промышленности. Новые материалы могут проявлять улучшенные характеристики по сравнению с существующими аналогами, способствовать разработке инновационных технологий, таких как передовая электроника, системы хранения энергии и решения по восстановлению окружающей среды. Постоянное получение и исследование новых неорганических материалов, приводит к стимуляции прогресса, повышению устойчивости материалов и удовлетворению растущих потребностей общества. Свойства материала зачастую могут быть изменены или модифицированы путем замены одного химического элемента другим. Поэтому необходимо выявление взаимосвязи «состав-структура-свойства» материала.

Одной из актуальных научных и промышленных задач является разработка новых люминофоров – ключевых элементов светодиодов. С совершенствованием уровня техники и возрастающим научным прогрессом требуется постоянное улучшение характеристик и свойств люминесцентных материалов, например, таких как увеличение эффективности и интенсивности люминесценции, цветопередачи, улучшение химической, механической и термической стабильности. В части рационального природопользования, немаловажным является тот факт, что светодиодная техника характеризуется низким энергопотреблением, за счет чего стремительно замещает традиционные источники освещения. По данным Международного энергетического агентства (iea.org), на освещение приходится 19% мирового потребления электроэнергии. Внедрение современных технологий освещения может привести к сокращению потребления электроэнергии на 40%, что приведет к ежегодной экономии примерно 106 млрд. евро во всем мире. С экологической точки зрения это соответствует сокращению выбросов углекислого газа на 555 мл. т. в год, экономит 2 тераватт электроэнергии в год и 1.5 млрд. баррелей нефти.

Светодиоды белого свечения (w-LED) обладают такими достоинствами, как компактность, долговечность, высокая интенсивность люминесценции, хорошая цветопередача и возможность её тонкой настройки. Однако многие коммерческие люминофоры имеют ряд серьезных недостатков: «нехарактерные» для восприятия человеческим глазом длины волн излучения, чувствительность к изменяющимся факторам окружающей среды, таким, как температура и влажность, а также высокая токсичность исходных реагентов и условий синтеза, в том числе их дороговизна (для получения ряда коммерческих люминофоров, помимо отжига исходных компонентов, требуется

воздействие и давлений). Наиболее известными коммерческими люминофорами являются: красноизлучающие иттрий-алюминиевый гранат (YAG) (Juansheng, 2004), широко используемый в освещении и дисплеях, алюминат стронция $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (Li et al., 2008), известный длительным фосфоресцентным свечением, зеленоизлучающий сульфид цинка ZnS (Reddy, Northrop, 2000), используемый в некоторых источниках освещения. Все перечисленные коммерческие люминофоры имеют ограничения в цветопередаче и эффективности передачи энергии.

Преимуществами боратов, в качестве перспективных матриц для фотолюминофоров, являются: хорошая химическая, термическая и механическая стабильность, дешевизна их синтеза (зачастую необходима лишь термообработка исходных реагентов), прозрачность в УФ и видимом диапазонах, хорошая поляризуемость, высокий порог оптического повреждения, высокая эффективность люминесценции при активации ионами редкоземельных элементов, а также кристаллохимическое разнообразие, обусловленное множеством возможных комбинаций различных борокислородных группировок (Chen, Li, 1988; Schubert, 2003; Xia, Liu, 2016a; Zhang, Chen, Bai, 2013). Обширное структурное разнообразие боратов позволяет найти им применение в качестве функциональных материалов в различных областях промышленности: современные оптоэлектронные системы и устройства (Konidakis et al., 2022), нелинейно-оптические материалы (Mutailiru et al., 2019b; Sasaki et al., 2000), «рабочие тела» для лазеров (Kumar et al., 2013), матрицы для люминофоров (Lin, Liu, 2011; Ye et al., 2010), антипирены (Shen et al., 2008), моющие средства (Yu, Zhao, Bayly, 2008) и другие.

Благодаря длительным срокам эксплуатации и хорошим оптическим характеристикам боратные материалы, активированные ионами редкоземельных элементов, используются в качестве традиционных источников света, в маркировке денежных средств, в области криминалистики и таможенного контроля, в лазерах, сцинтилляторах для детекторов излучения и в других приложениях.

Известно, что люминофоры, пригодные для использования в светодиодах, должны обладать рядом характеристик: 1) Высокое поглощение при возбуждении в ближнем УФ (360-420 нм) или синем свете (420-480 нм); 2) Эффективность люминесценции и высокий квантовый выход; 3) Высокая устойчивость к атмосферным условиям, углекислому газу, химикатам и влаге; 4) Относительно простые условия синтеза, включая легкий контроль морфологии частиц, низкие вредность и энергозатраты при синтезе (Xia, Liu, 2016).

Кроме того, важным свойством люминофора является также термическая стабильность, поскольку при работе мощных светодиодов белого свечения (w-LED) температура может достигать более 150 °C из-за теплового эффекта от *p-n* перехода.

Большинство материалов, обладающих термической стабильностью, требуют высокого давления азота в атмосфере и высокие температуры синтеза, что ведет к большому количеству производственных затрат. При использовании материалов в условиях переменных температур необходим контроль их термического расширения во многих современных промышленных технологиях, поскольку даже небольшое изменение температуры значительно ухудшает характеристики высокоточных устройств и изделий.

Таким образом, поиск новых люминофоров среди боратов, активированных ионами редкоземельных элементов, изучение закономерностей «состав-структура-свойства», является актуальной задачей.

В настоящей работе в качестве **объектов исследования** выступают полученные впервые серии твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$, а также известные бораты $\text{Ba}_3\text{M}_2(\text{VO}_3)_4$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}^{3+}$).

Целью работы является синтез, исследование кристаллического строения и термического расширения боратов систем $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$), а также люминесцентных свойств этих боратов, активированных ионами редкоземельных элементов.

Основные задачи. 1. Синтез новых серий твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4$), $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05-0.2$), $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05-0.2$), проведение рентгенофазового анализа, уточнение параметров элементарной ячейки, определение областей существования непрерывных твердых растворов. **2.** Изучение термического расширения боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ (анализ графиков температурных зависимостей параметров элементарной ячейки, расчет коэффициентов термического расширения) методом терморентгенографии. **3.** Определение температур плавления и кристаллизации бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ по данным комплексного термического анализа. **4.** Уточнение кристаллических структур и распределения катионов по позициям с использованием рентгендифракционных монокристаллических ($\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.20, 0.40$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.30, 0.40$)) и порошковых данных при различных температурах ($\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$) – методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и Ритвельда соответственно. **5.** Исследование люминесцентных свойств серий твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ и термолюминесцентных свойств $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$. **6.** Измерение колебательных спектров

боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ и $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектроскопия КРС) и инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия).

Методы синтеза и исследований. Для проведения комплексного анализа изучаемых фотолуминофоров на основе боратных матриц использовались данные экспериментальных методов исследования с целью выявления влияния химического состава и кристаллической структуры на термическое расширение и люминесцентные свойства. **1.** Синтез боратов осуществлялся методами кристаллизации из расплава и из стеклокерамики. Синтез проводился в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС). **2.** Определение фазового состава, уточнение параметров элементарной ячейки 42 кристаллических фаз и твердых растворов осуществлялось методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Rigaku MiniFlex II (РЦ СПбГУ «РДМИ»). **3.** Кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ при комнатной температуре уточнялась по монокристалльным данным, полученным с использованием дифрактометра Bruker Smart APEX II (Mo K α , филиал НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС), и в широком интервале температур по порошковым данным с применением дифрактометра Rigaku Ultima IV с термоприставкой (РЦ СПбГУ «РДМИ»). Массивы экспериментальных данных для уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.20, 0.40$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.30$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.30, 0.40$) получены на дифрактомере Rigaku XtaLAB Synergy-S (Mo K α , РЦ «РДМИ» СПбГУ). **4.** Проведение высокотемпературных рентгендифракционных экспериментов с целью проверки наличия фазовых переходов, деформаций кристаллической структуры, определения термической стабильности материалов, осуществлялось при помощи порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV с термоприставкой SHT-1500 (РЦ «РДМИ» СПбГУ). **5.** Уточнение кристаллических структур в широком интервале температур, определение параметров элементарной ячейки, расчет главных значений тензора термического расширения, визуализация характеристических поверхностей тензора осуществлялись в программном комплексе Rietveld To Tensor (Бубнова и др., 2018) в филиале НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС. **6.** Проведение комплексного термического анализа (ДСК + ТГ), определение температур плавления и кристаллизации (эндо- и экзотермические эффекты) осуществлялось на приборе STA 429 CD NETZSCH (филиал НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС). **7.** Спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, кинетические кривые, кинетика люминесценции измерялись с использованием спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba

Jobin Yvon) (РЦ СПБГУ «ОЛМИВ»). **8.** Спектры комбинационного рассеяния света получены на спектрометре Horiba LabRam, оснащенный конфокальным микроскопом (РЦ СПБГУ «ОЛМИВ»). **9.** Инфракрасные спектры получены при помощи спектрометра Nicolet 8700 (Thermo Scientific) (РЦ СПБГУ «ОЛМИВ»).

Научная новизна.

1. Впервые кристаллизацией из стеклокерамики синтезированы 6 серий твердых растворов на основе боратной матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, активированной и со-активированной редкоземельными элементами ($REE = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$): 32 новых представителя; для всех серий установлены пределы существования непрерывных твердых растворов.

1.1. Уточнены кристаллические структуры по монокристалльным данным, включая распределение катионов по трем неэквивалентным позициям, в твердых растворах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.3, 0.4$), для $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ структурные данные подтверждены спектрами комбинационного рассеяния света.

1.2. Изучены термические свойства бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ методами высокотемпературной терморентгенографии и комплексного термического анализа (ДСК+ТГ), проведен анализ отличия в характере термического расширения при активации кристаллической матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ атомами редкоземельного элемента, установлены температуры кристаллизации и плавления.

1.3. На основании спектров люминесценции концентрационных серий $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ установлено, что максимальная оптимальная концентрация ионов-активаторов достигается при одновременном вхождении ионов редкоземельных элементов в позиции $M1$ и $M2$, яркими примерами такого явления служат твердые растворы $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$.

2. Получена новая серия твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.01—0.3$) методом кристаллизации из расплава.

2.1. Впервые уточнена кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ в анизотропном приближении по монокристалльным данным. На основании анализа заселенностей кристаллографических позиций в кристаллической структуре боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Bi}$) выявлена закономерность заселения наименьших по объему полиэдра позиций атомами с меньшим ионным радиусом и предложено описание схем изоморфизма с позиции фактора структурного разнообразия.

2.2. Изучено термическое расширение боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ методом высокотемпературной терморентгенографии, обнаружены перегибы на температурных

зависимостях параметров элементарной ячейки. Уточнена кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ в интервале температур 600—800 °С (40 точек), включая заселенности позиций; установлено, что обнаруженные ранее перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки для боратов семейства $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$ происходят вследствие перераспределения катионов по позициям с повышением температуры.

2.3. Изучены колебательные спектры, люминесцентные и термолюминесцентные свойства серии твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$.

Достоверность результатов и выводов настоящей работы обусловлена: **1.** Использованием совокупности экспериментальных методов исследования и проведения экспериментов при использовании современной сертифицированной аппаратуры. **2.** Согласованностью результатов исследования, полученных различными методами. **3.** Высокой точностью получаемых данных. **4.** Воспроизводимостью результатов. **5.** Обсуждением полученных результатов с ведущими специалистами.

Практическая значимость. Исследуемые в настоящей работе бораты, активированные ионами редкоземельных элементов, могут найти применение в качестве матриц для люминофоров. Бораты $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ обладают температурно-зависимой люминесценцией и могут применяться в качестве люминесцентных термометров. Бораты $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ представляют собой перспективные матрицы для светодиодов белого свечения. Кроме того, твердые растворы $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ могут найти применение в высокотехнологических устройствах, в которых необходима тонкая настройка цвета, поскольку повышение концентрации ионов Eu^{3+} в этих материалах приводит к изменению цветности. Преимуществом всех полученных фотолюминофоров является их термическая стабильность – важный критерий в области промышленности. На основании исследования термического расширения ряда боратов, можно заключить, что в рабочем температурном интервале высокоточных устройств, эти бораты стабильны.

Данные о термическом расширении изученных боратов депонированы в базу данных коэффициентов термического расширения TensorBase, данные о кристаллических структурах – в базу данных кристаллических структур ICSD (2163168, 2163167, 2163169).

Апробация работы. Результаты настоящей работы представлены на различных международных и всероссийских конференциях в форме устных и стендовых докладов: XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии (г. Санкт-Петербург, 2024 г.), XIV Всероссийская научная конференция "Минералы: строение,

свойства, методы исследования" с молодежной школой (г. Екатеринбург, 2024 г.), X Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (г. Санкт-Петербург, 2023 г.), Международная научная студенческая конференция «МНСК» (г. Новосибирск, 2021, 2022, 2023, 2024 гг.), Geological International Student Summit «GISS» (г. Санкт-Петербург, 2022, 2023 гг.), Молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение» (г. Санкт-Петербург, 2020, 2022, 2023 гг.), Молодежная международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (г. Сочи, 2022, 2023 гг.), Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (г. Москва, 2021 г.), Национальная кристаллохимическая конференция (2021, 2024 г.), Конференция и школа для молодых ученых «Терморентгенография и Рентгенография наноматериалов (ТРРН-4)» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.), «Кристаллохимия в пространстве и времени» (г. Москва, 2019 г.). Все тезисы докладов опубликованы.

Публикации. По теме кандидатской диссертации опубликовано 28 работ, среди которых 3 статьи в рецензируемых научных журналах перечня ВАК, систем Web Of Science и Scopus (1 – Ceramics International, 1 – Journal of Solid State Chemistry, 1 – Физика и химия стекла).

Личный вклад автора заключается в проведении синтеза всех исследуемых боратов в рамках настоящей работы, выполнении рентгенофазового анализа с последующим определением фазового состава, расчете параметров элементарной ячейки; съемке и уточнении ряда кристаллических структур по монокристалльным данным; обработке данных, полученных методом терморентгенографии, уточнении параметров элементарной ячейки в широком интервале температур, расчете коэффициентов термического расширения. Данные по люминесценции, спектроскопии КРС и ИК-спектроскопии интерпретировались при непосредственном участии автора настоящей работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводились совместно с научным руководителем и соавторами совместных публикаций.

Структура и объем диссертации. Настоящая работа состоит из введения, четырех глав, выводов, перечня сокращений, списка цитируемой литературы и одного приложения. Глава 1 посвящена обзору литературных данных кристаллохимии боратов систем $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$) и минералогии боратов щелочноземельных и редкоземельных элементов, глава 2 – описанию методов синтеза и исследований, главы 3

и 4 – рассмотрению результатов исследований. Общий объем диссертации составляет 162 страницы, 72 рисунка, 33 таблицы, 20 сокращений, 150 цитируемых источников.

Работы проведенного исследования соответствуют п. 2 «Физика, химия и термодинамика минералов, современные физикохимические методы исследования минералов»; п. 5 «Минералогия нетрадиционных и потенциально новых видов полезных ископаемых, минералогическое материаловедение и синтез минералоподобных материалов»; п. 8 «Кристаллография и кристаллохимия минералов, их техногенных и синтетических аналогов»; п. 11 «Рентгеноструктурный анализ и другие методы изучения строения кристаллов» паспорта специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых и требованиям критериев 9—14 «Положения о присуждении ученых степеней».

Работа выполнена в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС) в лаборатории структурной химии оксидов и на кафедре кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ. Рентгендифракционные исследования проводились в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» (РЦ «РДМИ» СПбГУ) и в филиал НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС. Измерение спектров люминесценции, КРС и ИК проводились в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ»).

Основные научные результаты.

1. Впервые получены (см. главу 2.1.1, личный вклад автора 100%) и комплексно исследованы 6 серий твердых растворов 32 составов активированные и со-активированной ионами $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{REE}_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) (Shablinskii et al., 2022, Демина и др., 2024).

1.2. Установлены области существования непрерывных твердых растворов: $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{REE}_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{Eu}} = 0\text{—}0.45$, $x_{\text{Sm}} = 0\text{—}0.35$, $x_{\text{Tb}} = 0\text{—}0.45$), $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{Eu}} + y_{\text{Sm}} = 0\text{—}0.45$), $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{Eu}} + y_{\text{Sm}} = 0\text{—}0.375$), $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{Eu}} + y_{\text{Tb}} + z_{\text{Tm}} = 0\text{—}0.475$), личный вклад составляет не менее 100 %, см. гл. 3.1.1, 3.2.1, 3.3.1, 3.4.1, 3.5.1, 3.6.1, 3.7.1 (Shablinskii et al., 2022, Демина и др., 2024).

1.3. Уточнено 8 кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.3, 0.4$) по монокристалльным данным. По данным РСА установлена закономерность распределения атомов REE^{3+} по позициям кристаллической структуры при изоморфном замещении: бóльшие по ионному радиусу атомы Sm и Eu замещают атомы Bi в наибольших по объему полиэдра позициях

$M1$ и $M2$, а атомы Tb, меньшие по размеру, занимают наименьшую по объему полиэдра позицию $M3$, личный вклад составляет не менее 60%, см. главы 3.1.2, 3.2.2, 3.5.2, 3.7.2 (Shablinskii et al., 2022, Демина и др., 2024).

1.4. Замещение атомов Bi^{3+} на Tb^{3+} в кристаллической матрице $M1M2M3V_2O_7$ (где заселенность $M1$, $M2$, $M3$ составляет $1/3Ba$, $2/3Bi$) приводит к понижению степени разупорядочения изучаемых твердых растворов $(Bi,Ba)(Bi,Ba)(Tb,Bi,Ba)V_2O_7$, личный вклад автора оценивается не менее 70%, см. главу 3.5.2 (Демина и др., 2024).

1.5. Сопоставление термического расширения боратов $BaBi_2V_2O_7$ и $BaBi_{1.7}Sm_{0.3}V_2O_7$ позволило установить, что перегибы на температурной зависимости параметров элементарной ячейки при 450 °C в борате, активированном Sm^{3+} , связаны с перераспределением по позициям кристаллической структуры катионов Bi и Sm, личный вклад – не менее 80%, см. главу 3.2.4 (Демина и др., 2024).

1.6. Определены оптимальные концентрации иона-активатора для всех исследованных концентрационных серий с помощью измерения спектров возбуждения люминесценции, люминесценции и оценки интенсивности испускаемого люминофорами излучения: $BaBi_{1.6}Eu_{0.4}V_2O_7$, $BaBi_{1.95}Sm_{0.05}V_2O_7$, $BaBi_{1.7}Tb_{0.3}V_2O_7$, $BaBi_{1.75}Eu_{0.15}Sm_{0.1}V_2O_7$, $BaBi_{1.7}Eu_{0.15}Tb_{0.15}Tm_{0.15}V_2O_7$. Получены перспективные настраиваемые фотолюминофоры для светодиодов белого свечения. Личный вклад автора не менее 50%, см. главы 3.1.5, 3.2.6, 3.3.2, 3.4.2, 3.5.4, 3.6.2 (Демина и др., 2024).

2. Синтезированы кристаллизацией из расплава (личный вклад автора 100%, см. главу 2.1.2) и комплексно исследованы новая серия твердых растворов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(VO_3)_4$ ($x = 0.01—0.3$) и борат $Ba_3Eu_2(VO_3)_4$ (Демина и др., 2021, Demina et al., 2023).

2.1. Впервые уточнена кристаллическая структура бората $Ba_3Y_2(VO_3)_4$ в анизотропном приближении; определено распределение катионов по позициям кристаллической структуры. Выявлена закономерность в изоморфном замещении атомов сорта A и M в боратах семейства $A_3M_2(VO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba$, $M = REE, Bi^{3+}$). Атомы с меньшим ионным радиусом в бóльшей степени заселяют наименьшую по размеру полиэдра позицию $M3$, тогда как позиции $M1$ и $M2$ с наибольшим объемом в бóльшей степени заселяется катионами с большим ионным радиусом. Предложено описание изоморфных замещений представленного семейства с позиции фактора структурного разнообразия. Личный вклад составляет не менее 70%, см. главы 4.2, 4.8.1 (Demina et al., 2023).

2.2. Установлена структурная природа перегибов на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки боратов $Ba_3Eu_2(VO_3)_4$ и $Ba_3Y_2(VO_3)_4$ в температурных интервалах 500–640 °C и 600–740 °C соответственно. На основании уточнения

кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, в широком интервале температур, определено, что перегибы в боратах семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) связаны с перераспределением катионов по позициям кристаллической структуры при повышении температуры. Личный вклад составляет не менее 70%, см. главы 4.3, 4.8.2 (Демина и др., 2021, Demina et al., 2023).

2.3. Анализ термического расширения семи боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) демонстрирует, что бораты из литературных данных, а также изучаемые в настоящей работе, имеют максимальное термическое расширение вдоль оси a , за исключением бората $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, у которого оно максимально вдоль оси b . Установлено, что возможными причинами отличий в характере термического расширения боратов семейства могут служить различия в ориентировке борокислородных треугольников, а также в координационном окружении позиций $M1, M2, M3$. Личный вклад составляет не менее 80%, см. главу 4.8.2 (Demina et al., 2023).

2.4. Изучены люминесцентные и термолюминесцентные свойства твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$. Определена оптимальная концентрация иона-активатора $x = 0.1$. Получены перспективные люминесцентные термометры. Личный вклад автора составляет не менее 50%, см. главы 4.6 и 4.7 (Demina et al., 2023).

Положения, выносимые на защиту.

1. В новых сериях твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) атомы редкоземельных элементов занимают наиболее подходящие по объему полиэдра позиции: более крупные атомы самария и европия входят в бóльшие по объему полиэдра позиции $M2$ и $M1$ соответственно, в то время как наименьшие атомы тербия – в позицию $M3$. В ряду $(\text{Bi}, \text{Ba}, \text{Eu})(\text{Bi}, \text{Ba}, \text{Eu})(\text{Bi}, \text{Ba})\text{B}_2\text{O}_7$ ионы Eu^{3+} замещают Bi^{3+} в позиции $M1$ при $x = 0.10\text{—}0.30$ и в позициях $M1$ и $M2$ при $x = 0.40$. Вхождение ионов европия в $M2$ приводит к уменьшению расстояния между ионами-активаторами и, следовательно, обуславливает наступление концентрационного тушения фотолюминесценции в данном ряду твердых растворов. Вхождение в кристаллическую структуру ионов Tb^{3+} наименьшего размера приводит к повышению степени упорядоченности твердых растворов $(\text{Bi}, \text{Ba})(\text{Bi}, \text{Ba})(\text{Tb}, \text{Bi}, \text{Ba})\text{B}_2\text{O}_7$.

2. С повышением температуры в семействе боратов $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) происходит перераспределение крупных катионов по позициям $M1, M2, M3$, что проявляется в перегибах на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки.

3. Анизотропия термического расширения боратов $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) диктуется предпочтительной ориентировкой борокислородных треугольников BO_3 и сочленением полиэдров катионных позиций, которое зависит от размера входящих в них катионов.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 1023033000085-7-1.4.3), а также поддержана грантами РФФИ № 18-29-12106 (2019—2021 гг.), 18-03-00679 (2020 г.), грантом Президента РФ №МК-2724.2021.1.3. (2020—2022), РНФ № 21-77-00069 (2021—2023), № 22-13-00317 (2022—н/в), № 23-77-10066 (2023—н/в).

Благодарности. Автор настоящей работы выражает глубокую благодарность научному руководителю д.г.-м.н., проф. Станиславу Константиновичу Филатову и научным наставникам д.х.н. Римме Сергеевне Бубновой и к.г.-м.н. Андрею Павловичу Шаблинскому за предложенную тему научной работы, научное консультирование, вклад в развитие работы. Автор также выражает благодарность Вере Александровне Фирсовой за консультации по обработке экспериментальных данных методом Ритвельда, к.г.-м.н., доц. Марии Георгиевне Кржижановской (Институт наук о Земле, СПбГУ) за проведение терморентгеновских экспериментов, д.ф.-м.н., проф. Алексею Валерьевичу Поволоцкому (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ») за проведение экспериментов по измерению оптических свойств, а также всем соавторам совместных работ.

Глава 1. Кристаллохимия боратов систем $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$)

1.1 Общие черты кристаллохимии боратов

Бор – химический элемент, относящийся к третьей группе главной подгруппы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Валентные электроны нейтрального атома бора обладают различными характеристиками из-за их расположения на орбиталях s - и p -типов. Это приводит к образованию различных типов связей. При смешении различных орбиталей центрального атома, бор может образовывать либо три копланарные (гибридизация sp^2), либо четыре тетраэдрические связи (гибридизация sp^3) (Бубнова, Филатов, 2008). Бор обычно встречается в двух координационных полиэдрах с кислородным окружением: в треугольниках BO_3 и тетраэдрах BO_4 . Зафиксирована также линейная (двойная) координация бора (Hawthorne, 1996; Lin et al., 2022; Noeth et al., 1982; Shoji et al., 2014). При треугольной координации длины связей $\text{B}-\text{O}$ находятся в диапазоне 1.351—1.403 Å, средняя длина связи составляет 1.370 Å, а значения углов $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ варьируют в пределах 114—126 °. Валентные усилия связи в среднем равны одной валентной единице (в. е.), а диапазон значений валентных усилий связи $\text{B}-\text{O}$ в BO_3 составляет от 1.19 до 0.86 в. е. (Hawthorne et al., 1996). При тетраэдрической координации длины связей $\text{B}-\text{O}$ находятся в диапазоне 1.462—1.512 Å, средняя длина связи составляет 1.476 Å, а углы $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ варьируют в пределах 104—115°. Среднее значение угла $\langle \text{O}-\text{B}-\text{O} \rangle$ близко к значению угла в правильном тетраэдре и составляет 109.5° (Бубнова, Филатов, 2008). Среднее усилие связи составляет 0.75 в. е. (Hawthorne et al., 1996).

1.2 Классификация боратов

По размерности боратного аниона класс боратов подразделяется на шесть подклассов (Burns et al., 1995): 1) бораты с изолированными полиэдрами; 2) бораты с изолированными кластерами; 3) цепочечные бораты; 4) слоистые бораты; 5) каркасные бораты; 6) смешанные соли (боросиликаты, боросульфаты, борофосфаты бороарсенаты, борокарбонаты и боробериллаты).

По количеству атомов бора в классификации Х. Штрунца (Strunz, 1997) бораты делятся на подклассы: 6.A. Монобораты. 6.B. Дибораты. 6.C. Трибораты. 6.D. Тетрабораты. 6.E. Пентабораты. 6.F. Гексабораты. 6.G. Гептабораты и др. мегабораты; при

этом значение 6 – обозначение класса боратов в систематике минералов. Дальнейшее деление происходит на основе размерности боратного аниона: в каждом подклассе выделяются подразделы, соответствующие островным (А), цепочечным (В), слоистым (С), каркасным (D) боратам. Следующее деление ведется по количеству атомов бора в треугольной и тетраэдрической координации, например: 6.ЕА.05. 5(4Δ+ 1Т) – островные пентабораты (сборджит, сантит, аммониоборит). В данной классификации выделяется только один основной блок и не учитывается количество группировок в повторяющейся части аниона. Поэтому при дальнейшем делении используется понятие разветвленного блока, который выделяется отдельно, например: 6.ЕВ.25. 5(2Δ+ 3Т) + Δ (разветвленные единицы). Кроме того, в систематике отсутствует класс боратов, содержащих различные полианионы. Для обозначения таких боратов указывается основная рубрикация и добавляется особенность (изолированные единицы), например: 6.ЕС.10. 5(2Δ+ 3Т) + Δ (изолированные единицы).

В кристаллических структурах безводных боратов, особенно бинарных и более сложных соединений, преобладают изолированные треугольники BO_3 – около 65% (Leonyuk, 2008). Среди остальных боратов почти половина представлена каркасными структурами, содержащими треугольные радикалы BO_3 , а затем островными слоистыми и цепочечными структурами. Существует около пятидесяти типов бор-кислородных анионов и полианионов и около десятка боросиликатных, бороалюминатных и боробериллатных анионов (Leonyuk et al., 2020).

1.3 Основные борокислородные группировки

Координационные полиэдры бора имеют склонность к полимеризации, образуя различные группы, часто повторяющиеся в различных структурах. Наличие двух типов координационных полиэдров играет ключевую роль в формировании разнообразных группировок, характерных только для боратов. Они способны образовывать различные группы В–О, в которых полиэдры сочленяются по вершинам. К основным жестким борокислородным группам относятся нециклические, простые циклические, двойные и кратные циклические структуры.

Простые циклические группы состоят из триборатных колец, содержащих три атома бора, при этом существует четыре типа триборатных колец: 3 треугольника, 2 треугольника и тетраэдр, треугольник и 2 тетраэдра, 3 тетраэдра. Известны также кристаллические структуры, содержащие кольца из четырех связанных через вершины В–О полиэдров островного или слоистого строения. В слоях, следующими за четверными

кольцами с наименьшим количеством полиэдров, являются шестерные, восьмерные и десятиерные кольца, в каркасах – только шестерные (Бубнова, Филатов, 2008).

Нециклические группы образованы различными комбинациями треугольников VO_3 и тетраэдров VO_4 , в том числе одиночными полиэдрами, диортогруппами и сочленениями двух тетраэдров и треугольника и цепочками треугольников VO_3 (Бубнова, Филатов, 2008).

Двойные и кратные циклические группы создаются путем объединения триборатных колец через общие полиэдры, что приводит к образованию более прочных групп В–О за счет обобществления полиэдров – тетраэдров.

Сочленение полиэдров по ребрам

Сочленение полиэдров по ребрам ранее наблюдалось только в боратах при синтезе в условиях высоких давлений и температур на примере соединений $\text{Du}_4\text{V}_6\text{O}_{15}$ (Huppertz, Eltz, 2002), $\text{No}_4\text{V}_6\text{O}_{15}$ (Huppertz, 2003). В 2010 г. был открыт борат KZnV_3O_6 (Wu et al., 2010) с полиэдрами, связанными по ребрам в атмосферных условиях. С тех пор было идентифицировано несколько подобных соединений, таких как $\text{Li}_4\text{Na}_2\text{CsV}_7\text{O}_{14}$ (Mutailipu et al., 2019), BaAlVO_4 , BaGaVO_4 (Guo et al., 2019).

1.4 Термическое расширение боратов с изолированными треугольными радикалами VO_3 и триборатными группами V_3O_6

В настоящей работе особое внимание уделено термическому расширению боратов, содержащих в своей кристаллической структуре изолированные треугольники VO_3 . Часто повышение температуры кристаллического материала приводит к повышению симметрии и уменьшению координационного числа (к. ч.) (Филатов, 1990). Элементы подразделяются на две группы: с «жесткой» (устойчивой) и «мягкой» (изменчивой) координацией (Филатов, 1990). «Жесткие» координационные полиэдры демонстрируют высокую прочность связи (0.7 в.е.) и стабильность в различных термодинамических условиях, например треугольники VO_3 (1 в.е.) и тетраэдры VO_4 (0.75 в.е.). «Мягкие» координационные полиэдры имеют более слабую прочность связи (0.03–0.3 в.е.) и демонстрируют изменчивость в широком диапазоне температур в зависимости от термодинамических условий.

В монографиях (Бубнова, Филатов, 2008; Bubnova, Filatov 2013) экспериментально показано, что термическое расширение боратов с изолированными треугольными

радикалами BO_3 и триборатными группами B_3O_6 резко анизотропно. Максимальное расширение происходит вдоль оси, перпендикулярной плоскости треугольных радикалов и псевдослоев триборатных колец, образованных тремя треугольниками BO_3 . Это расширение совпадает с направлением максимальных атомных смещений кислорода и бора, которые происходят вдоль оси, перпендикулярной плоскости триборатных колец.

1.5 Основные принципы высокотемпературной кристаллохимии боратов

В (Бубнова, Филатов, 2008; Bubnova, Filatov 2013) сформулированы положения высокотемпературной кристаллохимии боратов, обусловленные природой термических преобразований с учетом особенностей кристаллического строения и термических колебаний атомов. Особое внимание уделено термическому поведению борокислородных полианионов, обеспечивающих различия кислородных соединений разных классов.

1. Существенно ковалентные (и потому прочные и короткие) химические связи B–O обуславливают термические колебания атомов бора и кислорода преимущественно перпендикулярно этим связям, определяя многие особенности образования, строения, свойств и преобразования боратов.

2. Прочные борокислородные полиэдры – треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 – практически не изменяются с температурой, хотя амплитуда колебаний атомов перпендикулярно связям B–O существенно возрастает при повышении температуры.

3. В прочных фрагментах кристаллической структуры (BO_3 , BO_4 и жесткие борокислородные циклические группы из трех-шести B–O полиэдров, образованные сочленением трех полиэдров) длины и углы связей практически не меняются с температурой; термические колебания атомов бора и кислорода, происходящие перпендикулярно связям B–O, перпендикулярны также плоскостям треугольников BO_3 и жестких триборатных групп B_3O_6 .

4. Прочные фрагменты структуры боратов, объединенные в полианионы через общие вершины, могут разворачиваться друг относительно друга как шарниры, определяя уникальную «вязкость» боратных кристаллов, стекол и расплавов, которая диктует характер их термического поведения.

5. При повышенных температурах, особенно вблизи плавления вещества, изолированные борокислородные треугольники и тетраэдры могут совершать заторможенное или полное вращение вокруг точки или оси, проходящей через центр; в меньшей степени ротационное термическое движение может быть присуще жестким группам.

1.6 Бораты в природе

По сравнению с минералами других классов (силикаты 998 известных минералов, алюмосиликаты – 635, фосфаты – 712, арсенаты и арсениды – 527, сульфаты – 690, сульфиды – 623 и др.), бораты (170 минералов) и боросиликаты (129 минералов) имеют меньшее распространение в природе (ruff.info). Они слагают различные месторождения, главными из которых являются контактово-метасоматические, вулканогенно-осадочные и галогенные. Среднее содержание бора в земной коре составляет 950 %₀ (WebElements.com). Общемировые разведанные запасы бора составляют около 9.4 млн тонн (web.archive.org). Бор почти не встречается в качестве примеси в других минералах (Grew et al., 2017).

В настоящей работе особое внимание уделяется синтетическим боратам, имеющим в своем составе щелочноземельный металл (а именно – барий), редкие земли и Bi.

Среди барий-содержащих боратов в настоящее время нет известных минералов. Бораты стронция более распространены в природе и включают в себя 7 известных минералов, в то время как бораты кальция являются наиболее распространенными среди боратов щелочноземельных металлов – известно 70 минералов. Кроме того, известно 4 бората с редкими землями (база данных ruff.info).

Ниже рассмотрены строение, свойства, встречаемость в природе боратов щелочноземельных металлов и редких земель.

Поскольку изучаемые в настоящей работе соединения относятся к островным боратам с изолированными треугольными радикалами, при выборе объектов для литературного обзора предпочтение отдавалось также боратам стронция и кальция, в основе структуры которых лежат треугольные радикалы BO_3 .

1.6.1 Бораты щелочноземельных металлов

Норденшельдин $\text{CaSn}^{4+}[\text{BO}_3]_2$ (6.AA 1Δ) – редкий минерал класса боратов, относящийся к островным моноборатам. Изоструктурен тусиониту и карбонатам группы доломита. Образует кристаллы от тонко- до толстопризматического габитуса, часто встречается в виде таблитчатых кристаллов и их субпараллельных сростков. Минерал бесцветный, желтый, прозрачный с белым цветом черты, стеклянным перламутровым блеском и раковистым изломом. Он демонстрирует весьма совершенную спайность по $\{0001\}$ и среднюю по $\{1011\}$. Твердость 5.5–6 по шкале Мооса и плотность 4.22 г/см³ (Brögger, 1887).

Кристаллизуется в тригональной сингонии пространственной группе $R\bar{3}$, $a = 4.858(1)$, $c = 16.080(2)$ Å, $V = 328.65(3)$ Å³, $Z = 3$. Кристаллическая структура сложена из структурных блоков, октаэдров SnO₆ и CaO₆ (Рисунок 1а), каждый из которых связан с шестью треугольными радикалами BO₃. Блоки связываются друг с другом через вершины октаэдров и треугольников с соседними треугольниками и октаэдрами. (Liebau, 1985).

Встречается в щелочных пегматитах (Норвегия) в ассоциации с мелинофанитом, гомилином, цирконом, молибденитом, канкринитом, анальцимом. Также встречается в скарноидах (м-е. Учкошкон, Киргизия; Титовское м-е., Россия) в ассоциации со скаполитом, диопсидом, касситеритом, данбуритом, датолитом, кальцитом. Находки норденшельдина известны также в Намибии, США, Китае, Канаде, Германии.

Годефруаит Ca₄Mn³⁺₃(BO₃)₃(CO₃)O₃ (6.AB (1Δ) + O) – цепочечный моноборат, относящийся к карбонато-боратам, характеризуется призматическими кристаллами игольчатой формы со штриховкой на гранях призмы. Обычно он выглядит черным и непрозрачным с коричневым цветом черты. Годефруаит имеет твердость 6 по шкале Мооса (Jouravsky, Perminge et al., 1964).

Кристаллизуется в гексагональной сингонии пространственной группе $P6_3/m$, $a = 10.608(3)$, $c = 5.886(2)$ Å, $V = 574.11(3)$ Å³, $Z = 2$. Структура годефруаита содержит треугольники CO₃ в плоскости ab и треугольники BO₃ в плоскости ac . Октаэдры Mn³⁺O₆ соединяются по ребрам с образованием цепочек вдоль оси c . Эти цепочки соединяются с треугольниками BO₃ в каркас, в полостях которого находятся атомы Ca и группы CO₃ (Рисунок 1б) (Hoffmann et al., 1997).

Годефруаит в основном встречается в гидротермальных месторождениях марганца (Тачгагалт в Антиатласских горах Марокко и месторождение марганца Калахари в Южной Африке, где его образование связывают с метасоматозом при высоких температурах и низком давлении).

Минерал **танеллит** SrB₆O₉(OH)₂ • 3H₂O (6.FC 6(3Δ + 3T), слоистый гексаборат. Может образовывать кристаллы размером до 10 см, как вытянутые по [001], так и уплощенные по {100}. Эти кристаллы обычно образуют бесцветные мелкозернистые скрытокристаллические агрегаты, цвет черты белый. Обладает стекляннным перламутровым блеском и демонстрирует совершенную спайность по {100} и среднюю спайность по {001}. Танеллит имеет твердость 2.5 по шкале Мооса и плотность 2.391 г/см³ (Erd et al., 1961).

Кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $P2_1/b$, $a = 14.390(3)$, $b = 8.213(2)$, $c = 9.934(2)$ Å, $V = 1075.8(3)$ Å³, $Z = 4$. Кристаллическая структура состоит из слоев, состоящих из боратных полианионов, между которыми расположены

катионы стронция и молекулы воды. Слои соединены водородными связями молекул воды. Боратные полианионы состоят из отдельных боратных групп, каждая из которых содержит три независимых тетраэдра BO_4 и три независимых треугольных радикала BO_3 , соединенных между собой по вершинам с образованием шестичленных колец (Рисунок 1в). Каждое кольцо состоит из двух тетраэдров и одного треугольника (Clark, 1964). Атомы стронция координированы десятью атомами кислорода.

Танеллит в основном встречается как вторичный минерал в боратных месторождениях: 9 известных месторождений в США и 7 месторождений в Турции.

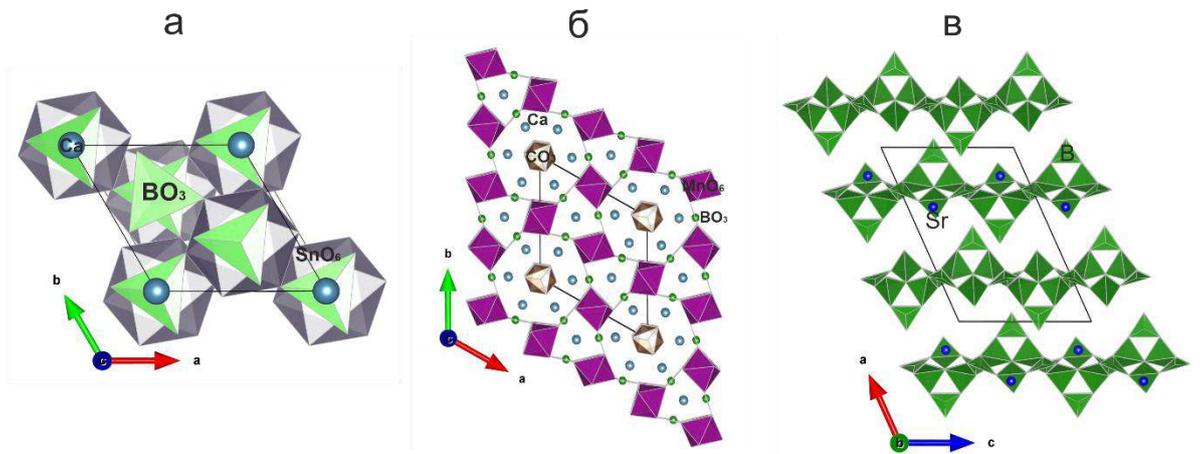


Рисунок 1 – Кристаллические структуры минералов: норденшельдина $\text{CaSn}^{4+}[\text{BO}_3]_2$ (а); годефруайта $\text{Ca}_4\text{Mn}^{3+}_3(\text{BO}_3)_3(\text{CO}_3)\text{O}_3$ (б); танеллита $\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в). Структуры визуализированы в программе Vesta.

1.6.2 Бораты редких земель

Муадит-(Y) $\text{Y}[\text{B}(\text{OH})_4](\text{CO}_3)$ (6.AC 1T) относится к слоистым моно- карбонато- боратам. Минерал образует пластинчатые кристаллы желтого цвета размером до 1 мм. Имеет цвет черты от светло-желтого до белого и стеклянный блеск. Минерал демонстрирует совершенную спайность: по $\{010\}$ и твердость 1–2. Плотность составляет 3.13 г/см^3 (Grice et al., 1986).

Кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группе $Pbca$, $a = 9.089(1)$, $b = 12.244(1)$, $c = 8.926(1) \text{ \AA}$, $V = 993.34(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. Имеет слоистую структуру, состоящую из слоев полиэдров YO_9 , соединенных по вершинам, сшивающих плоские треугольные карбонатные группы (Рисунок 2а). Чередующиеся слои связаны изолированными тетраэдрами $\text{B}(\text{OH})_4$ (Grice et al., 1986).

Образуется в гранитных пегматитах, богатых редкоземельными элементами. В настоящее время известно только одно месторождение муадита – в Канаде.

Пепроссиит-(Ce) – минерал с химической формулой $\text{Ce}_2(\text{Al}_3\text{O})_{2/3}\text{V}_4\text{O}_{10}$ (6.СA 3(ЗТ), относится к слоистым триборатам. Имеет светло-желтый цвет с белой чертой и образует мелкие пластинчатые кристаллы гексагональных очертаний. Минерал характеризуется стеклянным блеском и демонстрирует совершенную спайность по $\{0001\}$ и среднюю по $\{110\}$. Твердость по шкале Мооса – 2. Плотность 3.467 г/см^3 (Della et al., 1993).

Кристаллизуется в гексагональной сингонии пространственной группе $P6_2m$, $a = 4.612(1)$, $c = 9.374(3) \text{ \AA}$, $V = 172.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$. Пепроссиит представляет собой слоистый борат со слоями, состоящими из шестичленных колец тетраэдров VO_4 , чередующихся с межслоевыми катионами РЗЭ и слоями полиэдров Al. Атомы Al координированы пятью атомами O, формируя почти тетрагональную пирамиду, основание которой образовано парами апикальных атомов O. Три из этих пирамид делят свои апикальные атомы O и образуют группы Al_3O с заселенностью $2/3$ (Рисунок 2б). По строению минерал близок к диоктаэдрическим слюдам, с основным отличием в наличии слоев, сложенных не октаэдрами, а пирамидами (Callegari et al., 2000).

Пепроссиит встречается в пирокластических выбросах в пустотах среди кристаллов санидина. Образуется за счет циркуляции пневматолита в гидротермальные жидкости, вероятно, при температуре выше $350 \text{ }^\circ\text{C}$. В настоящее время известно два месторождения пепроссиита, находящихся в Италии.

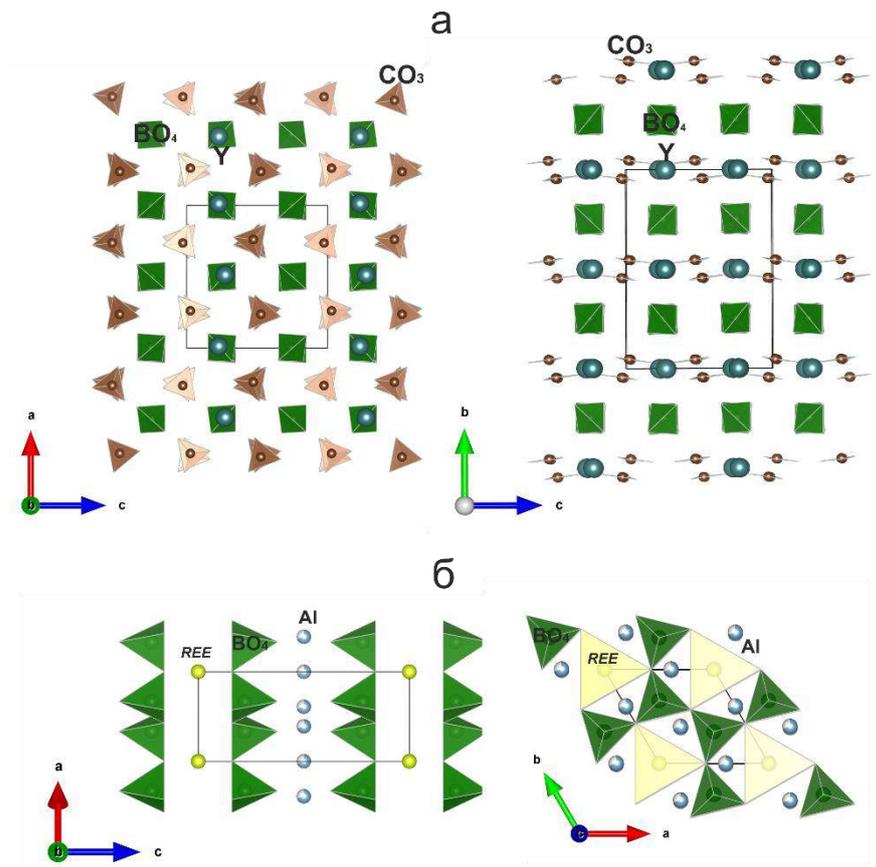


Рисунок 2 – Кристаллические структуры минералов: муандита $Y[B(OH)_4](CO_3)$ (а); пепроссита $Ce_2(Al_3O)^{2/3}V_4O_{10}$ (б). Структуры визуализированы в программе Vesta.

1.7 Бораты системы $BaO-Bi_2O_3-V_2O_3$

1.7.1 Синтетические бораты системы $BaO-Bi_2O_3-V_2O_3$

В настоящий момент известно 6 боратов, относящихся к тройной системе $BaO-Bi_2O_3-V_2O_3$ (Рисунок 3). Бораты системы содержат изолированные В–О группы: треугольники BO_3 , тетраэдры BO_4 и триборатные B_3O_6 группы.

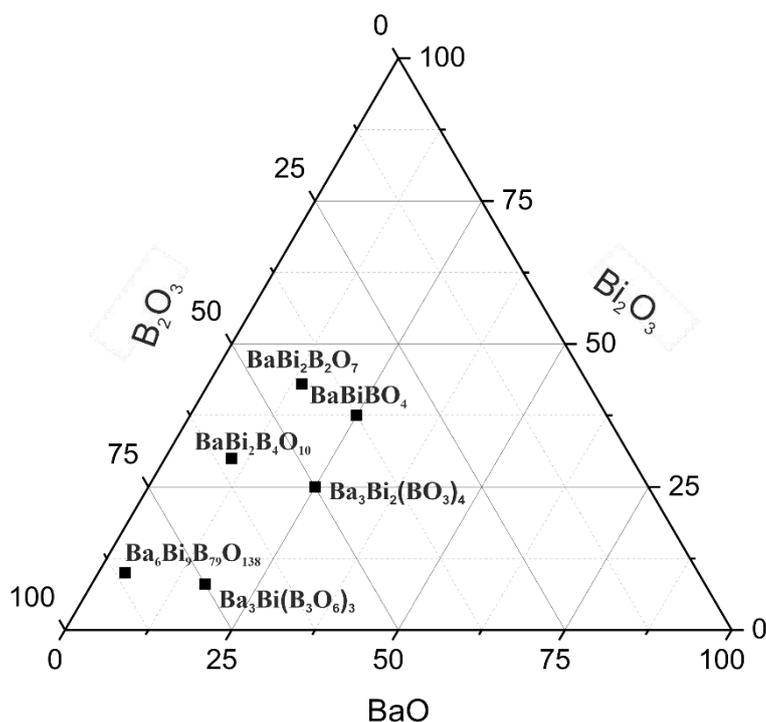


Рисунок 3 – Известные соединения в тройной системе BaO–Bi₂O₃–B₂O₃

Ba₃Bi(B₃O₆)₃ (165926-ICSD) относится к островным боратам. Кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственной группе $P6_3/m$, $a = 7.1999(2)$, $c = 17.3567(6)$ Å, $V = 779.2(3)$ Å³, $Z = 2$ (Cai et al., 2009). Кристаллическая структура содержит плоские изолированные триборатные группы B₃O₆, параллельные плоскости ab , сложенные тремя треугольными радикалами BO₃ (Рисунок 4а). Атомы висмута координированы шестью атомами кислорода, атомы бария – шестью и девятью атомами кислорода.

Ba₆Bi₉B₇₉O₁₃₈ (380533-ICSD) (Krivovichev et al., 2012) слоистый борат, образует непрерывный ряд твердых растворов с боратом **Ba₆Eu₉B₇₉O₁₃₈** (Cong et al., 2015). Бораты кристаллизуются в тригональной сингонии, пространственной группе $R\bar{3}$, $a = 7.851(2)$, $c = 46.20(1)$ Å, $V = 2466.58(3)$ Å³, $Z = 3$ (Cong et al., 2015). Кластеры состоят из шести триборатных колец, соединенных по вершине и образующих слои. В межслоевых полостях расположены два независимых атома Ba и два независимых атома Bi.

Ba₃Bi₂(BO₃)₄ (189254-ICSD) островной борат, кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группе $Pnma$, $a = 7.9508(5)$, $b = 17.399(1)$, $c = 8.9791(5)$ Å, $V = 1242.13(4)$ Å³, $Z = 4$ (Volkov et al., 2013). Кристаллическая структура содержит три независимые кристаллографические позиции для катионов, две общие и одну частную, а также изолированные треугольные радикалы BO₃, предпочтительно ориентированные в плоскости bc (Рисунок 4б). Все крупные катионы разупорядочены по трем позициям.

BaBi₂B₄O₁₀ (417181-ICSD) цепочный борат, кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $P2_1/c$, $a = 10.150(2)$, $b = 6.3620(9)$, $c = 12.485(2)$ Å, $\beta = 102.87(1)$, $V = 785.98(8)$ Å³, $Z = 4$ (Bubnova et al., 2007). Кристаллическая структура содержит три кристаллографические позиции для крупных катионов, каждая из которых окружена восемью атомами кислорода. Полиэдры $M1$, $M2$ и $M3$ образуют трехмерный каркас. Полиэдры $M1$ и $M3$ образуют одиночные цепочки, а полиэдры $M2$ – двойные цепочки вдоль направления a (Рисунок 4в). Атомы Ba и Bi разупорядочены по трем позициям. Боратные цепочки состоят из триборатных групп $[B_3O_8]^{7-}$, сложенных тремя тетраэдрами VO_4 и одним треугольником VO_3 .

BaBiVO₄ (424596-ICSD) островной борат. Кристаллическая структура бората определена по данным нейтронографии на поликристаллическом образце в пространственной группе $Pna2_1$, $a = 8.5817(7)$, $b = 9.6802(7)$, $c = 5.1505(4)$ Å, $V = 427.86(7)$, $Z = 4$ (Barbier, Penin, 2005). Позднее по данным рентгеновской дифракции была выбрана пространственная группа $Pnam$, $a = 8.5556(8)$, $b = 5.1569(5)$, $c = 9.6677(7)$ Å, $V = 426.54(3)$ Å³, $Z = 4$ (Dong et al., 2015). Кристаллическая структура представляет собой трехмерный каркас, состоящий из полиэдров BiO_5 , BaO_9 и треугольников VO_3 (Рисунок 4г). Полиэдры BiO_5 и треугольники VO_3 образуют бесконечные одномерные цепочки вдоль кристаллографической оси b .

BaBi₂B₂O₇ островной борат, кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственной группе $P6_3$, $a = 5.3378(8)$, $c = 13.583(2)$ Å, $V = 335.15(9)$ Å³, $Z = 2$ (Бубнова и др., 2016). Кристаллическая структура содержит две позиции для треугольников VO_3 , три позиции для крупных катионов ($M1$, $M2$, $M3$), каждая из которых расщеплена на Ba и Bi подпозиции, одну позицию для дополнительного атома кислорода, не связанного с бором. Позиции $M1$ и $M2$ координированы десятью атомами кислорода, а позиция $M3$ – девятью. Рисунок кристаллической структуры приведен ниже в п. 3.1.2, стр. 63.

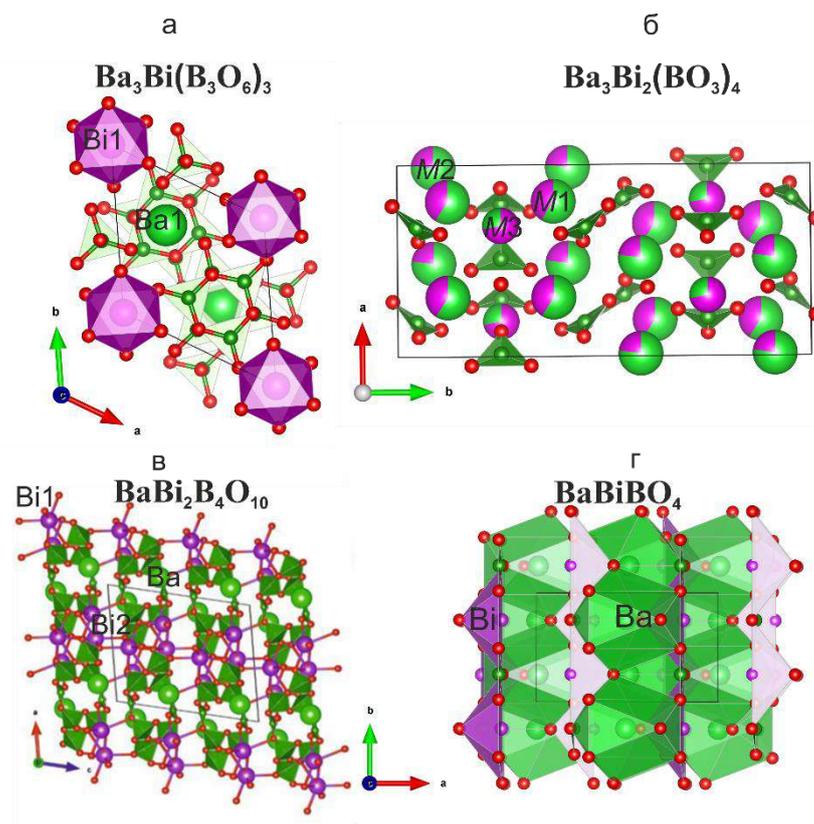


Рисунок 4 – Кристаллические структуры боратов: $\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{B}_3\text{O}_6)_3$ (165926-ICSD) (а), $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (189254-ICSD) (б), $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ (417181-ICSD) (в), BaBiBO_4 (424596-ICSD).

Структуры визуализированы в программе Vesta.

1.7.2 Бораты семейства $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

В настоящей работе выполнен большой объем работ по синтезу, уточнению кристаллических структур, изучению термического поведения и люминесцентных свойств боратной матрицы, активированной и со-активированной ионами редкоземельных элементов по формуле $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$). Данный раздел посвящен обзору кристаллических структур, термического поведения и люминесценции известных соединений $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ впервые синтезирован в (Barbier, Cranswick, 2006). Кристаллическая структура уточнена в ромбической сингонии, пр.гр. $Pna2_1$. Позже в работе (Volkov et al., 2020) было проведено повторное уточнение кристаллической структуры бората $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ в ромбической сингонии, пр. гр. $Pnma$.

Структура содержит слои $\{\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7\}_\infty$, состоящие из треугольников BO_3 , тригональных призм CaO_6 и искаженных тетраэдров $\text{Bi}\psi\text{O}_3$, в одной из вершин которых находится стереоактивная неподеленная электронная пара ψ (Рисунок 5). Слои связаны между собой слабыми связями $\text{Bi}-\text{O}$ длиной 2.902(11) Å. Треугольники BO_3 соединены с

трия тригональными призмами CaO_6 и двумя группами BiO_3 через общие вершины. Полиэдры CaO_6 соединены общими вершинами с шестью треугольниками VO_3 и общими ребрами – с двумя группами BiO_3 . «Дополнительный» атом O_3 , не связанный с бором, координируется двумя атомами Bi и двумя атомами Ca , образуя тетраэдры OBi_2Ca_2 . В целом, уточненная структурная модель (Volkov et al., 2020) $Pnma$ близка к $Pna2_1$ (Barbier, Cranswick, 2006). Наличие зеркальной плоскости приводит к уменьшению числа симметрично-независимых позиций (Volkov et al., 2020).

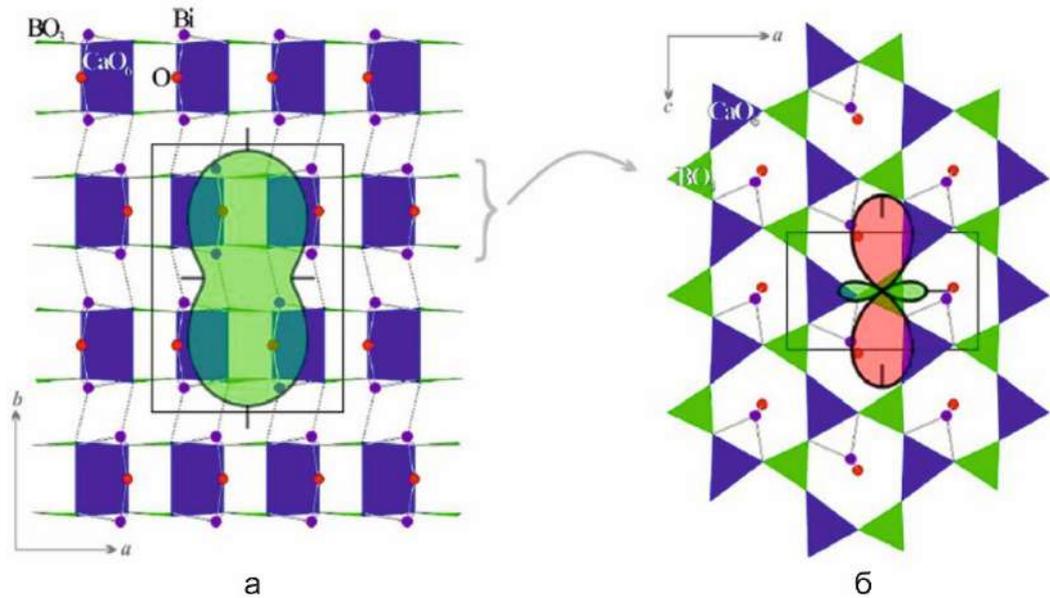


Рисунок 5 – Проекция кристаллической структуры $\text{CaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскости ab (а) и ac (б). На рисунке показаны корреляции между фигурой тензора теплового расширения при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и структурой (Volkov et al., 2020).

Бораты $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0-1$)

Впервые борат $\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ получен в (Barbier, Cranswick, 2006). Он кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3$.

В 2012 году получена стеклокерамика $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0-1$) (Шаблинский и др., 2012). Охлаждение расплава приводило к возникновению внутри стеклофазы зерен размером $0.7-1.0$ мкм, имеющих радиально-лучистую структуру. В центре зерен наблюдались кристаллы размером $0.1-0.2$ мкм. Количество кристаллической фазы составляет около 10%. Кристаллические структуры боратов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0-1$), в том числе, нового $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, уточнены в (Бубнова и др., 2016), в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3$. Примечательно, что на дифрактограммах (сечения обратного

пространства) твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0\text{--}0.65$) обнаружены сверхструктурные рефлексы (Рисунок 6). Повышение содержания Ва приводит к ослабеванию сверхструктурных рефлексов. Уточнение боратов с $x = 0.70$ и $x = 1$ проводилось в сокращенной ячейке $a_{\text{Ba}} = a_{\text{Sr}}/\sqrt{3}$ (Рисунок 7). Объемы элементарной ячейки боратов $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ составляют $V = 946.44(6) \text{ \AA}^3$ и $V = 335.15(9) \text{ \AA}^3$ соответственно.

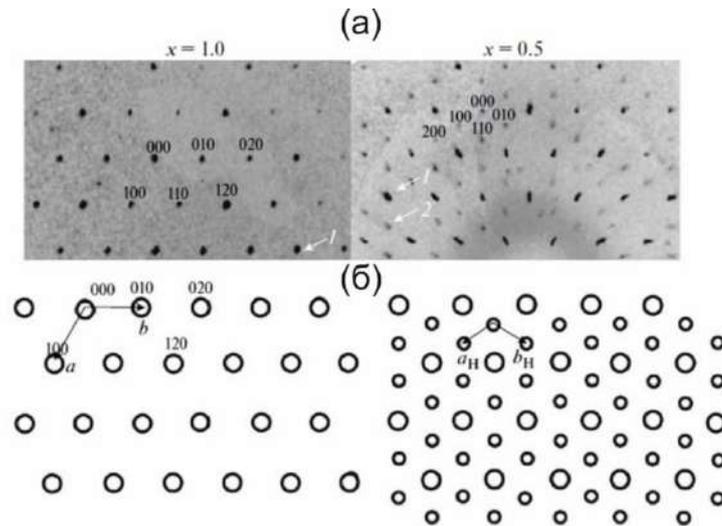


Рисунок 6 – Дифрактограммы образцов $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$: реальная картина (а); 1 – рефлексы ($a_{\text{Ba}} = a_{\text{Sr}}/\sqrt{3}$), 2 – сверхструктурные рефлексы (a_{Sr}) (б) (Бубнова и др., 2016).

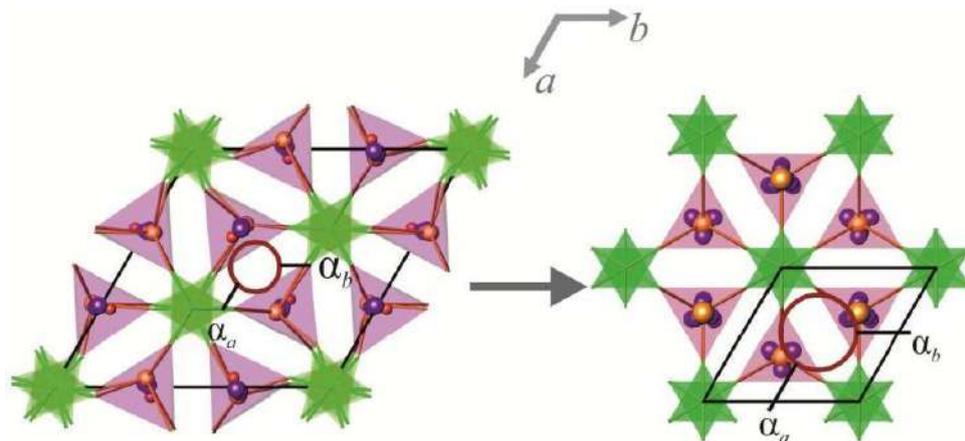


Рисунок 7 – Переход в сокращенную ячейку ($\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$). Кристаллическая структура сопоставляется с сечением фигуры тензора термического расширения (Бубнова и др., 2016).

В кристаллической структуре $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ атомы Sr и Ba упорядочены по трем позициям ($M1$, $M2$ и $M3$), тогда как в структуре $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ они почти полностью разупорядочены. В твердом растворе при $x = 0.70$ позиция с наименьшим объемом полиэдра ($M3$) содержит только атомы Sr и Bi. При увеличении содержания Sr, находящегося в этой позиции, происходит структурный переход, вызванный нарушением статистического распределения катионов по позициям (Рисунок 8).

Параметры элементарной ячейки боратов семейства $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) приведены ниже (Таблица 1).

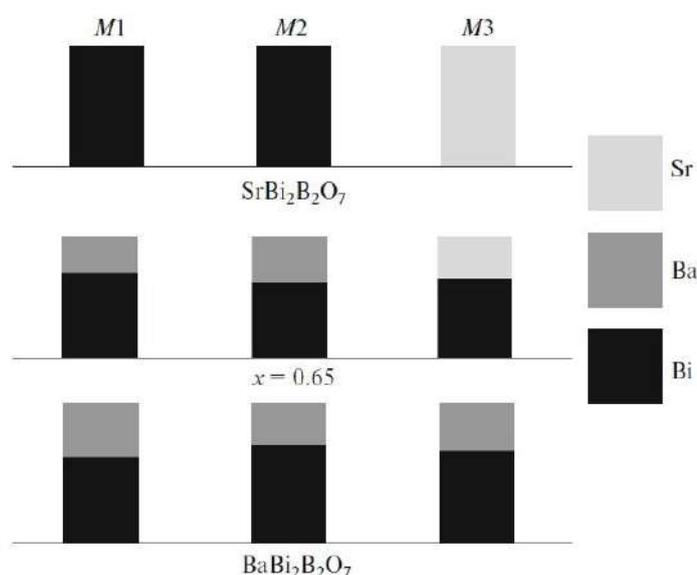


Рисунок 8 – Распределение катионов по позициям в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016).

По данным (Бубнова и др., 2016) в кристаллической структуре также, как и в $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, содержится дополнительный атом кислорода.

Все три типа расщепления присутствуют в оксоцентрированном пятивершиннике OM_5 , образованном вокруг атома O_3 (Рисунок 9). Оба крайних члена ряда $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0—1$) имеют дополнительный атом кислорода в различной координации (Рисунок 9).

Расщепление позиций возникает в результате необходимости сужения пределов изоморфной смесимости, возникающих при охлаждении различных по размеру и электронному строению атомов Bi^{3+} и Ba^{2+} , содержащих стереоактивную неподеленную электронную пару (Бубнова и др., 2016).

В структуре $\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ атомы Sr полностью занимают позицию $M3$ и связываются с кислородом по вершинам тригональной призмы. Переход от шестивершинника к девятивершиннику происходит при замене Sr на Ba.

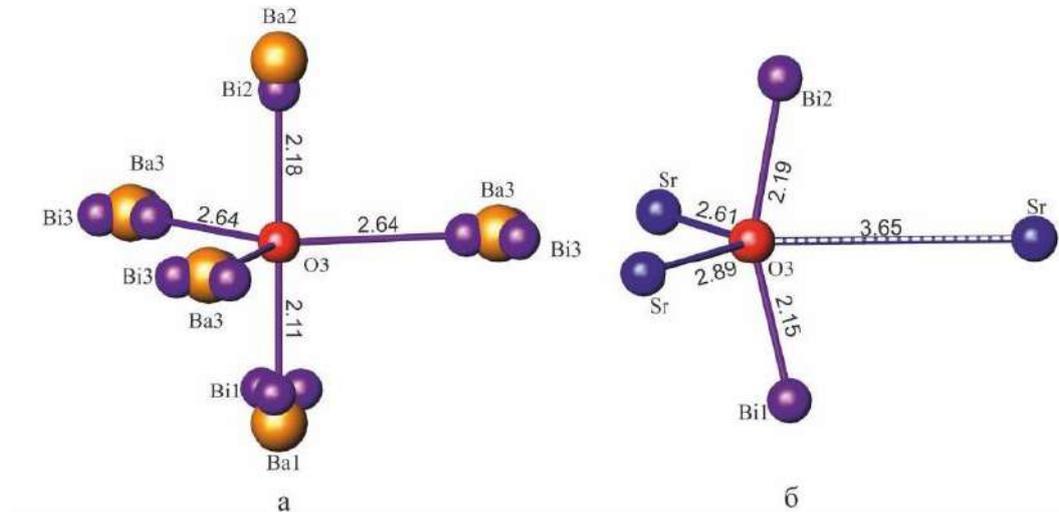


Рисунок 9 – Оксоцентрированные полиэдры в структурах $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (б) (Бубнова и др., 2016).

В работе (Volkov et al., 2020) проведен анализ сходных структурных мотивов боратов $\text{CaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Pnma$), $\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P6_3$) (Рисунок 10).

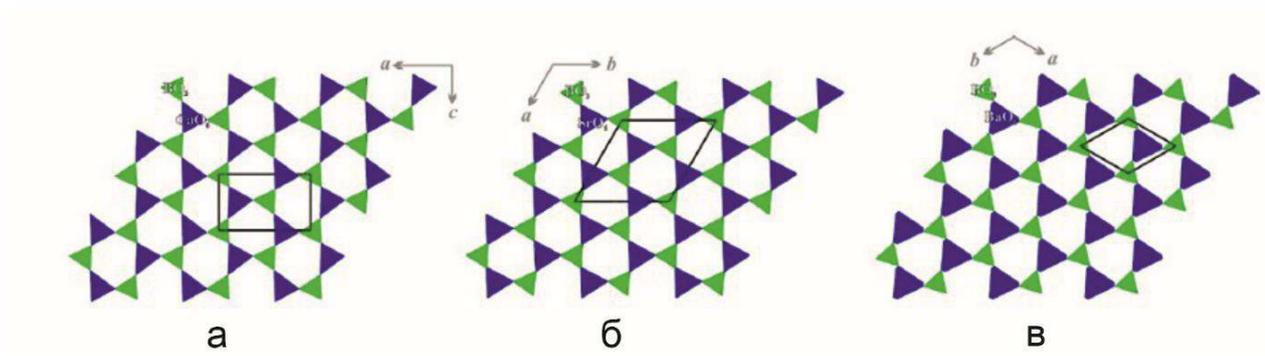


Рисунок 10 – Кристаллические структуры: $\text{CaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (а); $\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (б); $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (в) (Volkov et al., 2020).

В работе (Шаблинский и др., 2022) уточнена кристаллическая структура бората $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$. В кристаллической структуре присутствует шесть симметрично-независимых позиций для треугольников VO_3 , три позиции для крупных катионов $M1$, $M2$,

$M3$ и одну позицию для дополнительного атома кислорода. Позиция $M1$ расщеплена на Sr, Ba и две Bi подпозиции, позиция $M2$ расщеплена на Ba и три Bi подпозиции, а позиция $M3$ – на две Bi и Sr подпозиции. Позиции $M1$, $M2$, $M3$ координированы восемью, десятью и девятью атомами кислорода соответственно. Кристаллическая структура бората $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Bi_2B_2O_7$ сильно разупорядочена по сравнению с $SrBi_2B_2O_7$. Показано, что сильное разупорядочение наблюдается также и в твердых растворах $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ с концентрацией Ba меньше, чем $x = 0.65$, что позволяет предположить, что кристаллическая структура бората $SrBi_2B_2O_7$, ранее уточненная как упорядоченная, также характеризуется небольшим разупорядочением.

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки боратов семейства $ABi_2B_2O_7$ ($A = Ca, Sr, Ba$)

Состав	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Z	Ссылка
$CaBi_2B_2O_7$	$Pna2_1$	8.9371(5)	5.4771(3)	12.5912(7)	616.33(6)	4	(Barbier, Cranswick, 2006)
$CaBi_2B_2O_7$	$Pnma$	8.9123(5)	12.5412(7)	5.4786(3)	946.44(7)	4	(Volkov et al., 2020)
$SrBi_2B_2O_7$	$P6_3$	8.9123(5)	8.9123(5)	12.5412(7)	612.35(6)	6	(Barbier, Cranswick, 2006)
$SrBi_2B_2O_7$	$P6_3$	9.1404(4)	9.1404(4)	13.0808(6)	946.44(6)	6	(Бубнова и др., 2016)
$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Bi_2B_2O_7$	$P6_3$	9.1937(14)	9.1937(14)	13.299(3)	973.5(3)	6	(Бубнова и др., 2016)
$Sr_{0.3}Ba_{0.7}Bi_2B_2O_7$	$P6_3$	5.3246(3)	5.3246(3)	5.3246(3)	329.04(1)	2	(Бубнова и др., 2016)
$BaBi_2B_2O_7$	$P6_3$	5.3378(8)	5.3378(8)	13.583(2)	335.15(9)	2	(Бубнова и др., 2016)

1.7.3 Поведение боратов семейства $ABi_2B_2O_7$ ($A = Ca, Sr, Ba$) при высоких температурах

Данные термического анализа серии твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ ($x = 0—1$).

В работе (Бубнова и др., 2016), на кривых ДСК выявлены следующие тепловые эффекты: температуры стеклования, кристаллизации из стекла, плавления при нагревании или кристаллизации при охлаждении (Таблица 2). На основании полученных данных сделано заключение, что температура плавления снижается с увеличением доли бария в составе твердых растворов.

Таблица 2 – Температуры плавления и кристаллизации $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ по данным ДСК при нагреве и охлаждении соответственно (Бубнова и др., 2016)

Состав	$T_{\text{melt}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{cryst}}, ^\circ\text{C}$
$\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	776	777
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	755	745
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	740	699
$\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.65}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	675	620
$\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	687	637
$\text{Sr}_{0.15}\text{Ba}_{0.85}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	648	563
$\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	630	*

* Не обнаружено

Термическое расширение боратов семейства $\text{ABi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

В кристаллической структуре $\text{CaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Volkov et al., 2020) (Рисунок 10 а) жесткие борокислородные треугольники ориентированы примерно параллельно плоскости ac . Термическое расширение в этой плоскости минимально (Таблица 3). Анизотропия термического расширения $\text{CaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ резко возрастает при нагреве. Кристаллическая структура показывает отрицательное расширение вдоль $[001]$ в температурном интервале 30–700 °С. Авторы связывают сильную анизотропию с тем, что структура имеет тенденцию становиться гексагональной, как $\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, при нагревании. В результате соотношение параметров элементарной ячейки a/c стремится к значению $\sqrt{3}$, соответствующему гексагональному аристотипу (Рисунок 11). Температурная зависимость отношения a/c резко нелинейна и имеет экспоненциальный характер. Авторы предполагают, что переход из ромбической в гексагональную сингонию может произойти примерно при 950 °С (Рисунок 11), однако по данным ДСК температура плавления $\text{CaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (765 °С) ниже расчетной температуры полиморфного перехода.

Таблица 3 – Коэффициенты термического расширения α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) боратов семейства $\text{ABi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) при различных температурах

Состав	α_a	α_b	25 °С		Ссылка
			α_c	α_V	
$\text{SrBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	3.8	3.8	23	30	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	2.6	2.6	23	28	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	3.3	3.3	22	29	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.65}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	3.9	3.9	18	26	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	3.1	3.1	21	27	(Бубнова и др., 2016)

$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	5.6	5.6	20	31	(Бубнова и др., 2016)
100 °C					
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	10.0(2)	18.3(4)	-6.7(6)	21.6(3)	(Volkov et al., 2020)
300 °C					
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	10.7(1)	24.8(1)	-3.5(2)	32.0(1)	(Volkov et al., 2020)
325 °C					
$\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	5.8	5.8	27	38	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	5.9	5.9	27	39	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	6	6	27	40	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.65}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	7.3	7.3	26	40	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	6.5	6.5	28	40	(Бубнова и др., 2016)
$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	6.9	6.9	27	41	(Бубнова и др., 2016)
600 °C					
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	11.8(1)	34.2(3)	-25.7(4)	20.3(2)	(Volkov et al., 2020)
625 °C					
$\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	7.9	7.9	30	46	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	9.3	9.3	32	50	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	8.6	8.6	33	50	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.65}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	10.6	10.6	33	54	(Бубнова и др., 2016)
$\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	9.6	9.6	34	53	(Бубнова и др., 2016)
$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	8.3	8.3	34	50	(Бубнова и др., 2016)
650 °C					
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	11.9(2)	35.8(3)	-32.6(6)	15.1(3)	(Volkov et al., 2020)

Согласно (Бубнова и др., 2016), твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ проявляют резко анизотропное термическое расширение: параметр c увеличивается интенсивнее, чем параметр a (Таблица 3). Максимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси, перпендикулярной плоскости ориентировки треугольников VO_3 (ab). Коэффициенты термического расширения твердых растворов приведены в (Таблица 3).

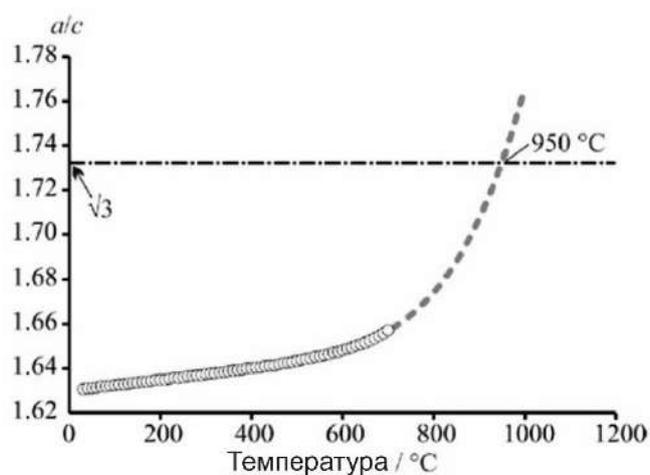


Рисунок 11 – Температурная зависимость отношения параметров ячейки a/c для $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Штриховая линия указывает идеальное значение $\sqrt{3}$, соответствующее гипотетическому гексагональному аристотипу структуры (Volkov et al., 2020).

1.7.4 Люминесцентные свойства боратов семейства $ABi_2B_2O_7$ ($A = Ca, Sr$), активированных REE^{3+} ионами

В исследовании (Li et al., 2016a) были успешно синтезированы люминофоры $CaBi_2B_2O_7:Eu^{3+}$, излучающие в оранжево-красной области спектра. Эти люминофоры эффективно возбуждаются ближним ультрафиолетовым светом. Координаты цветности составляют (0.601, 0.392), что указывает на чистоту цвета, близкую к стандарту. Люминофоры $CaBi_2B_2O_7:Eu^{3+}$ являются потенциально перспективными материалами для применения в w-LED с накачкой в ближнем УФ.

В последующем исследовании (Li et al., 2016c) впервые получены люминофоры $CaBi_2B_2O_7:Tm^{3+}$, излучающие в синей области спектра и имеющие высокую чистоту цвета. Установлено, что чистота цвета $CaBi_2B_2O_7:Tm^{3+}$ выше, чем у коммерческого синего люминофора $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (BAM: Eu^{2+}), что делает их потенциальными кандидатами для применения в w-LED с накачкой в ближнем УФ.

Кроме того, в работе (Li et al., 2017) впервые получили новые люминофоры $CaBi_2B_2O_7:Dy^{3+}$, излучающие в голубовато-белой области спектра. Координаты цветности CIE при возбуждении ближним светом УФ составляют (0.226, 0.228).

На основе соединения $SrBi_2B_2O_7$, получены люминофоры, излучающие в оранжево-красной области спектра $SrBi_2B_2O_7:Eu^{3+}$ (Li et al., 2018a). Спектры возбуждения и испускания показывают, что этот люминофор может эффективно возбуждаться ближним ультрафиолетом и проявлять яркое свечение желтого и красного цветов.

В работе (Wu et al., 2017) проведена со-активация бората $SrBi_2B_2O_7$ атомами Eu^{3+} и Sm^{3+} , что привело к повышению термической стабильности люминофора вследствие добавления ионов Sm^{3+} в качестве сенсбилизатора для Eu^{3+} .

Ниже в п. 3.1.5, стр. 69 проведено сопоставление величины концентрационного тушения в семействе $ABi_2B_2O_7$ ($A = Ca, Sr, Ba$): Eu^{3+} .

Тем не менее, люминесцентные свойства боратной матрицы $BaBi_2B_2O_7$ ранее не изучались, как и кристаллические структуры этой матрицы, активированной ионами редкоземельных элементов. Настоящая работа направлена на восполнение имеющихся пробелов по изучению люминесцентных свойств бората $BaBi_2B_2O_7$, активированного и со-активированного редкоземельными элементами, уточнению кристаллических структур, анализу распределения катионов по позициям, изучению термического расширения.

1.8 Бораты систем $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}$)

1.8.1 Синтетические бораты систем $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}$)

В системах $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}$) известно 5 составов (Рисунок 12), один из которых представлен высоко- и низкотемпературной модификациями. Все бораты этих систем содержат изолированные В–О группы: треугольники BO_3 , диортогруппы B_2O_5 или триборатные группы B_3O_6 .

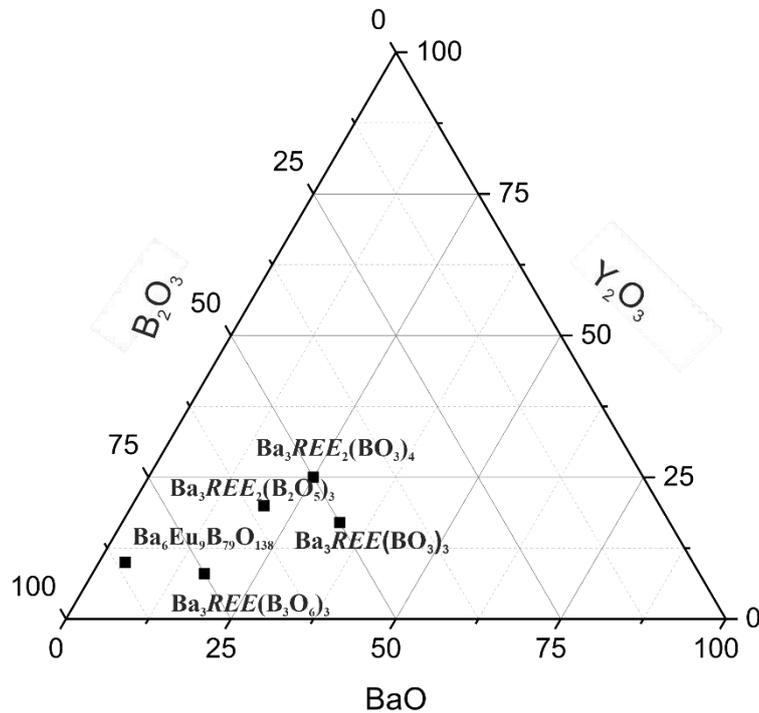


Рисунок 12 – Известные соединения в тройных системах $\text{BaO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.

$\text{Ba}_3\text{Y}(\text{B}_3\text{O}_6)_3$ (170217-ICSD) островной борат, кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3/m$, $a = 7.1766(9)$, $c = 16.9657(6)$ Å, $V = 756.1(1)$ Å³, $Z = 2$ (Li et al., 2004). Кристаллическая структура содержит плоские изолированные триборатные группы B_3O_6 , параллельные плоскости ab , сложенные тремя треугольниками BO_3 . Атомы иттрия координированы шестью атомами кислорода, атомы бария – шестью и девятью атомами кислорода (Рисунок 13а).

$\text{Ba}_6\text{Eu}_9\text{B}_{79}\text{O}_{138}$ (Cong et al., 2015) слоистый борат. Образует непрерывный ряд твердых растворов с $\text{Ba}_6\text{Bi}_9\text{B}_{79}\text{O}_{138}$ (Krivovichev et al., 2012). Бораты кристаллизуются в тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}$. Кристаллическая структура бората $\text{Ba}_6\text{Eu}_9\text{B}_{79}\text{O}_{138}$ не уточнена, но, вероятно, борат изоструктурен $\text{Ba}_6\text{Bi}_9\text{B}_{79}\text{O}_{138}$ (см. п. 1.7.1, стр. 26).

Модификация α -**Ва₃М(ВО₃)₃** (97761-ICSD) относится к островным боратам, кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 13.028(2)$, $c = 9.4992(2)$ Å, $V = 1396.1(5)$ Å³, $Z = 6$ (Pan et al., 2004). Структура состоит из изолированных треугольников ВО₃ (Рисунок 13б). Атомы иттрия координированы шестью атомами кислорода, образуя практически правильный октаэдр YO₆, атомы бария координированы девятью атомами кислорода.

Модификация β -**Ва₃Y(ВО₃)₃** (99537-ICSD) относится также к островным боратам, кристаллизуется в гексагональной сингонии пр. гр. $P6_3cm$, $a = 9.416(3)$, $c = 17.536(8)$ Å, $V = 1346.6(8)$ Å³, $Z = 6$ (Pan, Wang, 2003). Кристаллическая структура также содержит изолированные ВО₃ треугольники и имеет три независимые позиции для катионов Ва и Y, в одной из которых находятся оба атома с заселенностью Ва – 83.3%, Y – 16.7 %. Атомы иттрия координированы шестью атомами кислорода, атомы бария – девятью (Рисунок 13в).

Ва₃Y₂(B₂O₅)₃ (261704-ICSD) островной борат, кристаллизуется в кубической сингонии, что очень редко для боратов (около 1.18% соединений), в пр. гр. $Ia\bar{3}$, $a = 14.253(6)$ Å, $V = 2895(2)$ Å³, $Z = 8$ (Zhao et al., 2011). Два плоских треугольника ВО₃ соединены через общую вершину, образуя пироборатные группы В₂О₅. Атомы Y координированы шестью атомами кислорода, образующими правильные октаэдры Y1O₆ и Y2O₆. Треугольники ВО₃ связаны с октаэдрами YO₆ вершинами и с полиэдрами ВаО₉ – вершинами и ребрами (Рисунок 13г). Кристаллическая структура образует каркас, состоящий из больших искаженных полиэдров ВаО₉.

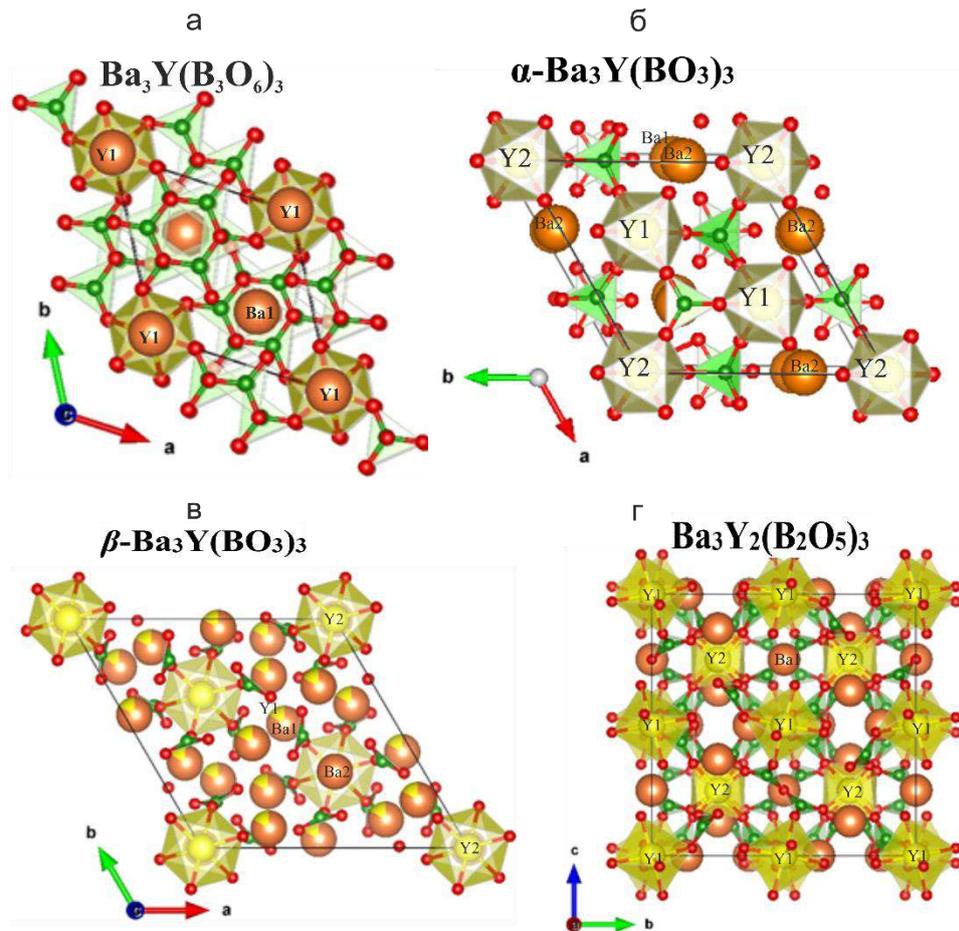


Рисунок 13 – Кристаллические структуры боратов $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{B}_3\text{O}_6)_3$ (170217-ICSD) (а), $\alpha\text{-Ba}_3\text{M}(\text{BO}_3)_3$ (97761-ICSD) (б), $\beta\text{-Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (99537-ICSD) (в), $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ (261704-ICSD) (г). Структуры визуализированы в программе Vesta.

$\text{Ba}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}^{3+}$) относится к островным боратам. $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (155327-ICSD) кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. $Pnma$, $a = 7.6860$, $b = 16.4968$, $c = 8.9959$ Å, $V = 1140.630$ Å³. Структура содержит три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие ($M1$ и $M2$), а одна частная ($M3$) (Рисунок 14). Все крупные катионы разупорядочены по трем позициям. Согласно (Ma et al., 2005), заселенность позиций: $M1$: Ba – 75.21 %, Y – 24.79 %; $M2$: Ba – 59.49 %, Y – 40.51 %; $M3$: Ba – 69.39 %, Y – 30.6 %. Борат $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ ($a = 7.6970(15)$, $b = 16.554(3)$, $c = 8.9300(18)$ Å, $V = 1137.8(3)$ Å³) изоструктурен $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (Chen et al., 2020).

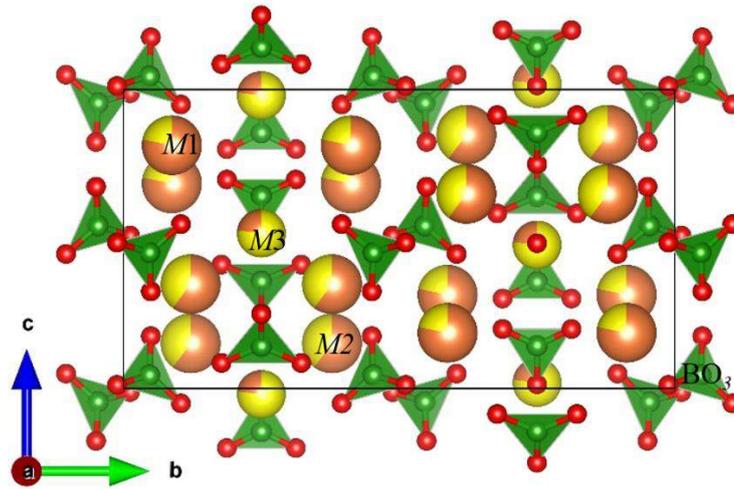


Рисунок 14 – Кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$. Структура визуализирована в программе Vesta по данным (155327-ICSD).

1.8.2 Бораты семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$)

В настоящем разделе приводится анализ кристаллических структур, термического расширения и люминесцентных свойств боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$).

В ранних работах кристаллические структуры Sr-содержащих боратов этого семейства были уточнены в пространственной группе $Pc2_1n$ (Bambauer, Kindermann, 1978; He, Wang, 2007). В настоящее время кристаллические структуры уточняются в ромбической сингонии пр. гр. $Pnma$ (Khamaganova, 1990; Mill et al., 1998; Pan et al., 2004; Ma et al., 2005; Höpfe et al., 2013; Volkov et al., 2013; Shablinskii et al., 2017; Sun et al., 2017; Kosyl et al., 2020). В боратах семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) атомы сортов A и M разупорядочены по трем кристаллографическим позициям. В боратах, где $M = \text{Bi}^{3+}$ из-за наличия стереоактивной неподеленной электронной пары может наблюдаться расщепление позиций. Например, в борате $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (Volkov et al., 2013) позиции $M1$, $M2$ и $M3$ расщеплены на Ba и Bi подпозиции. Асимметрия позиций более выражена для тех катионных позиций, в которых большее количество атомов Bi^{3+} . В то же время в борате $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ (Shablinskii et al., 2017) катионы разупорядочены по трем кристаллографическим позициям, а расщепление не наблюдается, что связано с тем, что разница между ионными радиусами ^{81}Ba (1.56 Å) и ^{81}Sr (1.40 Å) меньше, чем между ^{81}Bi (1.31 Å) и ^{81}Ba (1.56 Å) (Shannon, 1976). Подобное явление наблюдалось также на примере боратов $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$), изучаемых в настоящей работе: в борате $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ атомы Ba и Bi разупорядочены по трем кристаллографическим позициям (Бубнова и др., 2016),

тогда как в борате $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016) расщепление позиций не наблюдается, либо же незначительно (Шаблинский и др., 2023) (см. п. 1.7.2, стр. 29).

Параметры элементарной ячейки боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ представлены в (Таблица 4). В ряду $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) по мере увеличения порядкового номера редкоземельного элемента, происходит уменьшение параметров элементарной ячейки в связи с уменьшением атомных и ионных радиусов (явление лантаноидного сжатия). В работе (Volkov et al., 2013) приводится график зависимости объема элементарной ячейки от ионного радиуса элемента в семействе $A_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (Рисунок 15).

Таблица 4 – Параметры элементарной ячейки боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$)

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	пр.гр.	Ссылка
$\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$	7.279(1)	16.033(3)	8.670(1)	1011.8(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$	7.242(1)	16.129(1)	8.688(1)	1014.81	$Pnma$	(Mill et al., 1998)
$\text{Ca}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_4$	7.252(1)	15.785(2)	8.664(1)	991.9(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$	7.235(1)	15.731(2)	8.661(1)	985.79(1)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Sm}_2(\text{BO}_3)_4$	7.213(1)	15.603(2)	8.643(1)	972.7(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$	7.196(1)	15.584(2)	8.633(1)	968.0(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$	7.20378(2)	15.57492(5)	8.63406(3)	968.7(6)	$Pnma$	(Kosyl et al., 2020)
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	7.185(1)	15.549(1)	8.617(1)	962.7(1)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Tb}_2(\text{BO}_3)_4$	7.176(1)	15.520(2)	8.600(1)	957.8(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Dy}_2(\text{BO}_3)_4$	7.162(1)	15.487(2)	8.583(1)	952.1(1)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	7.153(1)	15.481(2)	8.562(1)	948.1(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	7.1690(4)	15.4758(8)	8.5587(6)	949.5(1)	$Pnma$	(Wang et al., 2004)
$\text{Ca}_3\text{Ho}_2(\text{BO}_3)_4$	7.149(1)	15.473(2)	8.564(1)	947.4(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Er}_2(\text{BO}_3)_4$	7.138(1)	15.460(1)	8.547(1)	943.2(1)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Tm}_2(\text{BO}_3)_4$	7.143(1)	15.425(1)	8.530(1)	939.8(1)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Yb}_2(\text{BO}_3)_4$	7.148(1)	15.359(2)	8.505(1)	933.7(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ca}_3\text{Lu}_2(\text{BO}_3)_4$	7.148(1)	15.356(3)	8.491(1)	932.0(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$	7.5107(5)	16.274(1)	8.8163(5)	1077.6(1)	$Pnma$	(Shablinskii et al.,

$\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$	7.435(1)	16.488(2)	8.896(1)	1090.6(1)	$Pc2_1n$	2017) (Bambauery et al, 1978)
$\text{Sr}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_4$	7.37(2)	16.45(4)	8.80(2)	1066.9(2)	$Pc2_1n$	(Palkina et al., 1974)
$\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	7.406(1)	16.041(1)	8.754(1)	1040.0(1)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	7.3859(5)	15.9445(12)	8.7003(6)	1024.5(1)	$Pnma$	(Sun et al., 2017)
$\text{Sr}_3\text{Ho}_2(\text{BO}_3)_4$	7.3845(7)	15.915(1)	8.7103(9)	1023.7(2)	$Pnma$	(Höppe et al., 2013)
$\text{Sr}_3\text{Er}_2(\text{BO}_3)_4$	7.22(2)	15.80(5)	8.57(3)	977.6(2)	$Pc2_1n$	(Abdullaev, Mamedov, 1976)
$\text{Sr}_3\text{Er}_2(\text{BO}_3)_4$	7.3808(2)	15.8894(4)	8.6781(2)	1017.7(4)	$Pnma$	(Höppe et al., 2013)
$\text{Sr}_3\text{Yb}_2(\text{BO}_3)_4$	7.377(1)	15.891(1)	8.664(1)	1015.7(1)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Sr}_3\text{Yb}_2(\text{BO}_3)_4$	7.3750(8)	15.9265(14)	8.6776(9)	1019.2(2)	$Pnma$	(Lin et al., 2013)
$\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	8.6936(3)	15.9706(6)	7.3912(3)	1025.6(2)	$Pnma$	(Zhang, Li, 2004)
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$	7.7649(4)	16.836(1)	8.8317(6)	1154.6(1)	$Pnma$	(Шаблинский и др., 2022)
$\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$	7.9508(5)	17.399(1)	8.9791(5)	1242.1(1)	$Pnma$	(Volkov et al., 2013)
$\text{Ba}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$	7.758(1)	17.097(2)	9.025(1)	1197.0(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ba}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$	7.734(2)	17.043(4)	9.056(3)	1193.6(8)	$Pnma$	(Khamaganova, 1990)
$\text{Ba}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_4$	7.733(1)	16.843(2)	9.009(1)	1173.2(7)	$Pnma$	(Khamaganova, 1990)
$\text{Ba}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$	7.7143(1)	16.7790(3)	8.948(1)	1158.2(2)	$Pnma$	(Yan, Hong, 1987)
$\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$	7.697(1)	16.554(3)	8.930(2)	1137.8(4)	$Pnma$	(Chen et al., 2020)
$\text{Ba}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	7.708(1)	16.578(2)	8.943(1)	1142.8(2)	$Pc2_1n$	(Bambauery et al, 1978)
$\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	7.68(1)	16.5159(2)	9.009(1)	1142.7(2)	$Pnma$	(Ma et al., 2005)

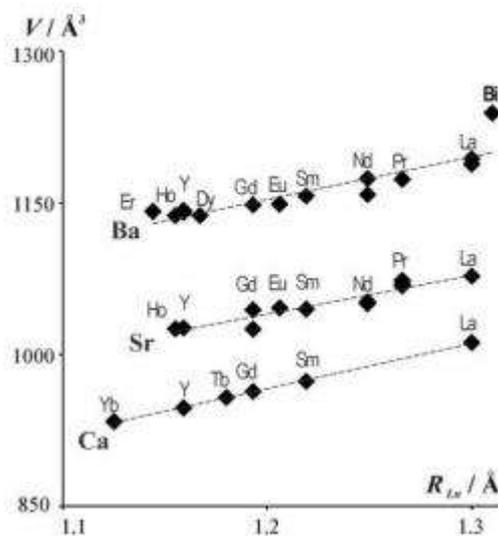


Рисунок 15 – График зависимости объема от ионного радиуса атома в семействе

$A_3Ln_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (Volkov et al., 2013).

В настоящей работе большое внимание уделяется распределению катионов по позициям $M1$ — $M3$. Сравнение заселенностей позиций боратов $A_3M_2(BO_3)_4$, анализ и обсуждение результатов приводятся ниже (см. п. 4.8.1, стр. 123).

1.8.3 Термическое расширение боратов семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$)

Одной из характерных особенностей боратов семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) является их термическое расширение. В настоящем разделе представлен анализ литературных данных касательно поведения боратов семейства при повышении температуры, поскольку одной из целей настоящей работы является выявление закономерностей и природы подобных термических свойств.

Термическое расширение бората $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ исследовалось в работе (Volkov et al., 2013). Максимальное расширение наблюдается вдоль оси a , перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольных радикалов BO_3 . При анализе графиков температурных зависимостей параметров элементарной ячейки выявлен перегиб при температуре 600 °С (Рисунок 16а). Авторы предполагают, что при температуре 600 °С возможно перераспределение атомов Ba и Bi по позициям M . Кроме того, все три катионные позиции расщеплены и, по мнению авторов, с повышением температуры расщепленные позиции попарно объединяются в одну.

На графиках зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры бората $Sr_3Bi_2(BO_3)_4$ (Рисунок 16б) перегибы наблюдаются при температуре примерно 500 °С. Это явление объясняется возможным перераспределением катионов Sr – Bi по позициям. Атомы Sr преимущественно занимают позиции $M1$ и $M2$, а атомы Bi^{3+} – наименьшую по объему полиэдра позицию $M3$. Нагревание может привести к увеличению размера полиэдра позиции $M3$ из-за увеличения тепловых колебаний, что приводит к перераспределению Sr^{2+} и Bi^{3+} по позициям $M1$, $M2$ и $M3$. Максимально термическое расширение также наблюдается вдоль оси a .

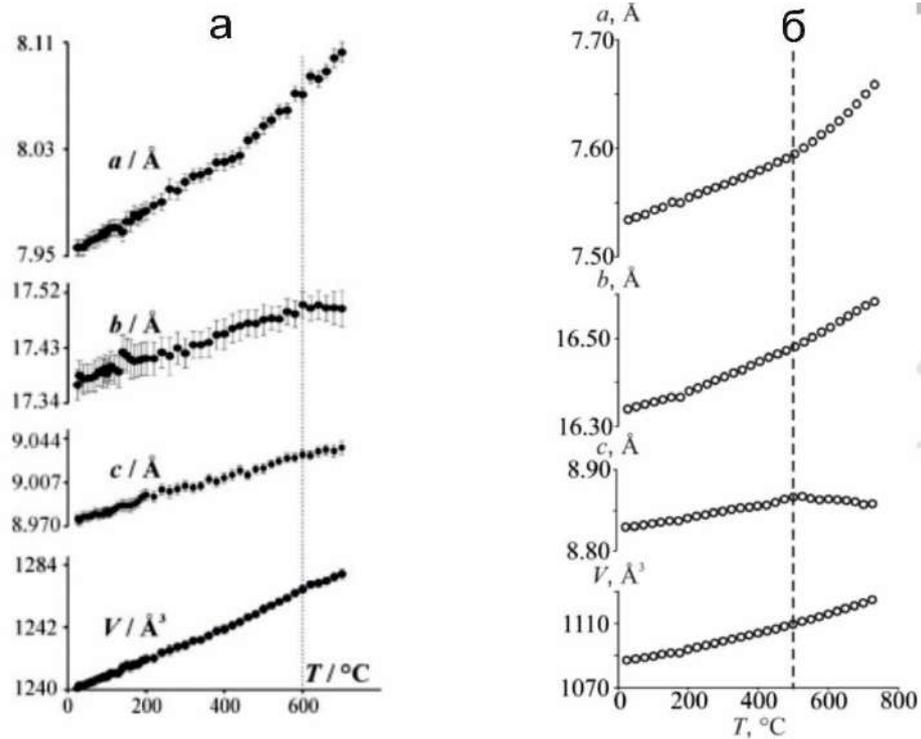


Рисунок 16 – Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ (Volkov et al., 2013) (а) и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ (Shablinskii et al., 2017) (б).

В работе (Шаблинский и др., 2022) изучено термическое расширение бората $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Наблюдаются перегибы на зависимостях параметров элементарной ячейки при температуре 500 °С (Рисунок 17). Авторы работы выделяют несколько возможных причин наблюдаемого явления: во-первых, может оказывать влияние перераспределение катионов по позициям. В кристаллической структуре $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ позиции $M1$ и $M3$ расщеплены, а позиция $M2$ с бóльшим размером полиэдра заселена атомами Ва, имеющими бóльший ионный радиус. При повышении температуры увеличиваются параметры атомных смещений, что может привести к частичному стиранию границ между катионами. При этом размер полиэдров в кристаллической структуре возрастает, что может привести к перераспределению катионов по позициям. Кроме того, обнаружено, что при температуре 450 °С происходит кристаллизация фазы $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, что может оказывать влияние на характер термического расширения.

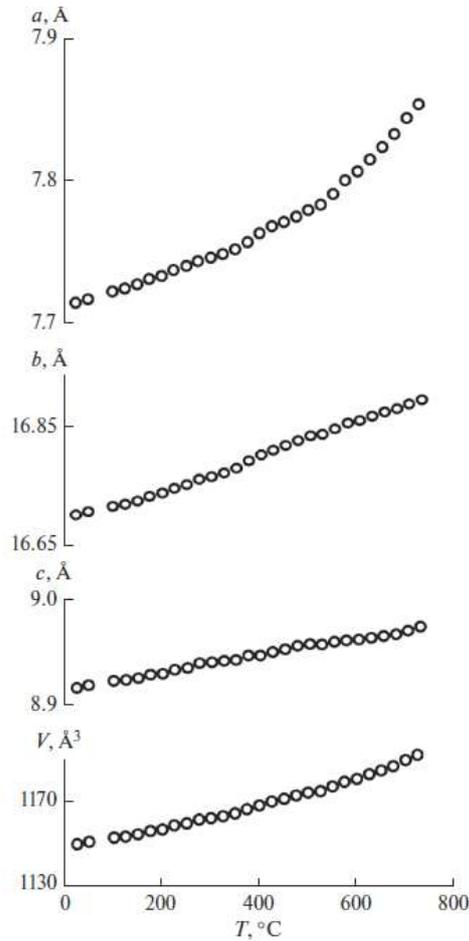


Рисунок 17 – Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры бората $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ (Шаблинский и др., 2022).

Термическое расширение бората $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ изучено в (Kosyl et al., 2020). Перегиб на графиках зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры наблюдается при 650 °C (Рисунок 18а). Авторы объясняют это явлением тем, что перегиб может быть вызван изменением в заселенностях позиций $M1$ – $M3$ при повышении температуры (Рисунок 18б). Приблизительно до 923 К (650 °C) распределение атомов Ca/Eu остается относительно постоянным. При повышении температуры в позиции $M2$ происходит увеличение заселенности атомами Eu, а в позиции $M3$ – уменьшение. В позиции $M1$ заселенность атомами Ca/Eu остается примерно постоянной. При температуре выше 650 °C распределение атомов Ca/Eu с повышением температуры становится все более однородным. Максимальное термическое расширение бората $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ наблюдается вдоль оси b , что отличается от расширения других боратов семейства $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Bi}$). Ниже в п. 4.8.2, стр. 126 представлены данные анализа термического расширения боратов семейства и возможные причины отклонения поведения бората $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ при повышении температуры от других боратов семейства.

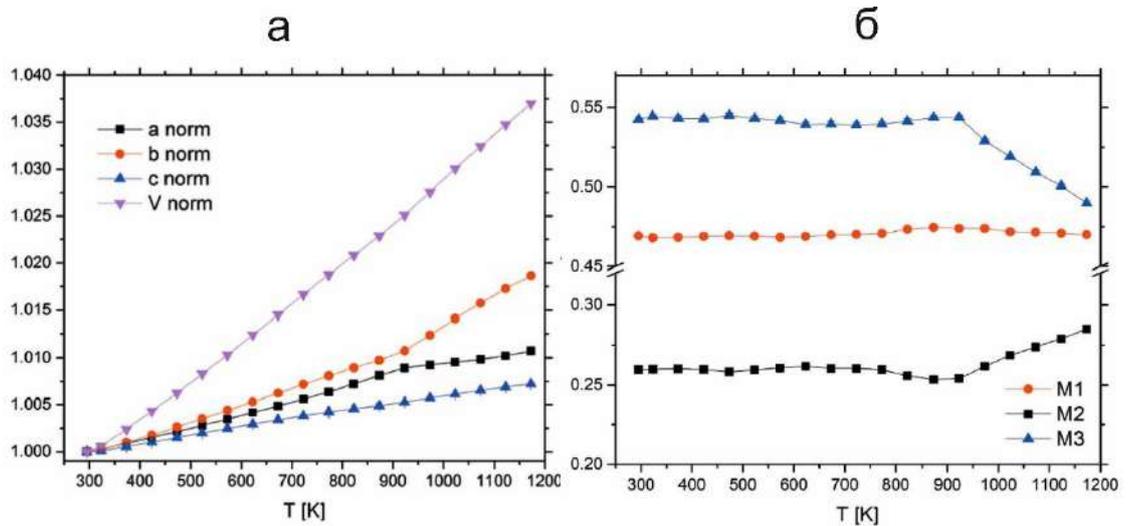


Рисунок 18 – Графики зависимостей нормированных параметров элементарной ячейки от температуры (а) и заселенностей позиций от температуры в борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ (б) (Kosyl et al., 2020).

1.8.4 Люминесцентные свойства боратов семейства $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$)

Первые известные люминофоры в семействе $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) были обнаружены в работе (Постолов, Бендерская, 1975) на основе боратов $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$, активированных атомами Tb^{3+} , что привело к получению зеленоизлучающих люминофоров. Эти фотолюминофоры демонстрируют стабильность и люминесцентные свойства, сравнимые с промышленным ZnS:Mn^{2+} . При испытаниях на образцах $\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ при высокой плотности возбуждающего излучения в люминесцентных лампах ($W = 150$ Вт) светоотдача после 100 ч свечения составила 82.3%. Впоследствии эти исследования послужили началом активного изучения боратов представленного семейства.

Одним из основных применений матриц для люминофоров представленного семейства является создание материалов для светодиодов белого свечения (wLED), одним из способов получения которых является сочетание красного, зеленого и синего цветов (RGB). Недавние исследования, например (Chen et al., 2020) привели к получению красноизлучающих фотолюминофоров $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Sr}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$, по цветности близких к промышленному $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$, но демонстрирующие значительно более высокие значения квантового выхода – 90.09% и 44.48% соответственно. Кроме того, в работах (Shablinskii et al., 2017; Shablinskii et al., 2019) на основе боратов $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$

также были получены перспективные термически стабильные красноизлучающие люминофоры, сопоставимые с промышленными YAG и Y_2O_3 по интенсивности излучения. В (Su et al., 1993) изучались сверхчувствительные переходы ионов Dy^{3+} в поликристаллических матрицах $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$), поскольку ион Dy^{3+} способен излучать в светло-голубом и желтом спектрах, то ион Dy^{3+} является потенциальным активатором для двухцветных люминофоров. Бораты $Sr_3Y_2(BO_3)_4: Dy^{3+}$ (Li et al., 2008) характеризуются излучением белого цвета и, по мнению авторов, могут использоваться для создания светодиода белого свечения.

Кроме того, люминофоры семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) изучаются с целью поиска материалов для твердотельных лазеров. Например, исследования спектроскопических свойств кристаллов $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ и $Ca_3La_2(BO_3)_4$, активированных ионами Er^{3+}/Yb^{3+} (Wei et al., 2004), показали большие значения коэффициентов поглощения (22 и 14.5 nm^{-1} соответственно) и ширины на полувысоте (7 и 9 нм) для полосы поглощения в области 900—1050 нм, подходящей для лазерной диодной накачки InGaAs. Время жизни флуоресценции (τ) кристаллов данного бората оказалось значительно меньше, чем у кристаллов других соединений, например, иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). В качестве перспективных лазерных сред изучались также бораты $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ (Ma et al., 2007), $Sr_3Gd_2(BO_3)_4$ (Sun et al., 2017), $Sr_3La_2(BO_3)_4$ (Yuan et al., 2017), $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Er^{3+}, Yb^{3+}$ (Huang et al., 2013).

Таким образом, бораты семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) могут найти применение в качестве светодиодов белого свечения (wLED) и перспективных сред для твердотельных лазеров, что объясняет их универсальность и важность в области оптоэлектроники.

1.8.5 Изоструктурные боратам $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) природные и синтетические соединения

На настоящий момент неизвестно минералов составов $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$). Однако существование в природе такого минерала, как пепроссиит-(Ce) $Ce_2Al_3(B_4O_{10})O$ (Della et al., 1993), указывает на то, что образование боратов с редкоземельными элементами не является невозможным.

В работе (Rashchenko et al., 2022) методом синтеза при высоких давлениях получен β - $K_2Ca_3(CO_3)_4$, изотипный боратам семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = Ln, Y, Bi$). Карбонат также кристаллизуется в пр. гр. *Pnma*, $a = 7.5371(2) \text{ \AA}$, $b = 16.1777(5) \text{ \AA}$, $c = 8.7793(3) \text{ \AA}$. Бораты $A_3M_2(BO_3)_4$ и карбонат β - $K_2Ca_3(CO_3)_4$ имеют сходный,

неупорядоченный мотив кристаллической структуры: в структуре $\beta\text{-K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ имеется три независимые кристаллографические позиции для крупных катионов, одна из которых ($M2$) заселяется только атомами Ca^{2+} , а две другие ($M1$ и $M3$) – атомами Ca^{2+} и K^+ . Работа по синтезу и изучению кристаллической структуры $\beta\text{-K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ вдохновлена недавними исследованиями по моделированию процессов, происходящих в мантии (Arefiev et al., 2019), в которых было установлено, что в мантийных условиях в системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ образуются высокотемпературные промежуточные фазы, одной из которых является $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$. Обратимся более подробно к предпосылкам и полученным результатам исследования системы $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--MgCO}_3$.

Присутствие кристаллических карбонатов на различных мантийных уровнях обусловлено присутствием магнезита, доломита, кальцита, и/или арагонита в шпинелевых перидотитах, ксенолитах эклогитов (Pyle, Haggerty, 1994), первичных включениях в Ст-пирропах (Nikolenko et al., 2017) и в алмазах, происходящих из подошвы континентальной литосферы и более глубоких уровней (Shatsky et al., 2019). Карбонаты Ca-Mg встречаются также в виде породообразующих минералов и включений в минералах высокого давления в алмазоносных метаморфических породах сверхвысокого давления, эксгумированных с глубин 150—250 км (Sobolev, Shatsky, 1990). Включения сохраняют высокое внутреннее давление, что позволяет предположить мантийное происхождение захваченного расплава (Navon, 1991). Недавно этот расплав был также обнаружен в виде микровключений в центральной части кристалла алмаза ювелирного качества (Logvinova et al., 2019). Экспериментально показано, что богатые калием карбонатные расплавы верхней мантии могли образовываться за счет частичного плавления карбонатизированных пелитов (Tsunogami et al., 2012) при давлениях 5–8 ГПа (Рисунок 19).

На основе моделирования процессов, происходящих в мантии, ученым в работе (Arefiev et al., 2019) удалось установить продукты разложения карбонатитового расплава в системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--MgCO}_3$. Установлено, что в мантийных условиях система $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ образует несколько промежуточных соединений, представленных двойными карбонатами щелочно-щелочноземельных металлов. При давлении 3 ГПа и 750 °С к таким карбонатам низкого давления относятся $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2$ и бючлиит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, который также устойчив при атмосферном давлении (Рисунок 20а,б). При более высоких давлениях и температурах поле стабильности этих соединений меняется: $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ остается стабильным до 1250 °С, а стабильность $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2$ ограничивается примерно 990 °С. Разложение $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ приводит к образованию карбонатов высокого давления $\text{K}_8\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_7$ и $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ (Рисунок 20г).

Хотя карбонаты высокого давления $K_8Ca_3(CO_3)_7$ и $K_2Ca_3(CO_3)_4$, в алмазах не обнаружены, их высокие температуры плавления предполагают возможность совместной кристаллизации с алмазом и захвата в виде включений (Arefiev et al., 2019).

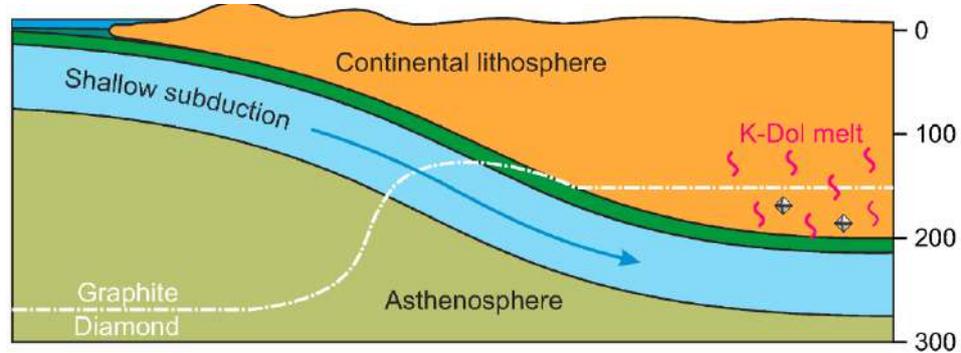


Рисунок 19 – Геологические обстановки образования карбонатитового расплава, внедренного в алмазы (Arefiev et al., 2019).

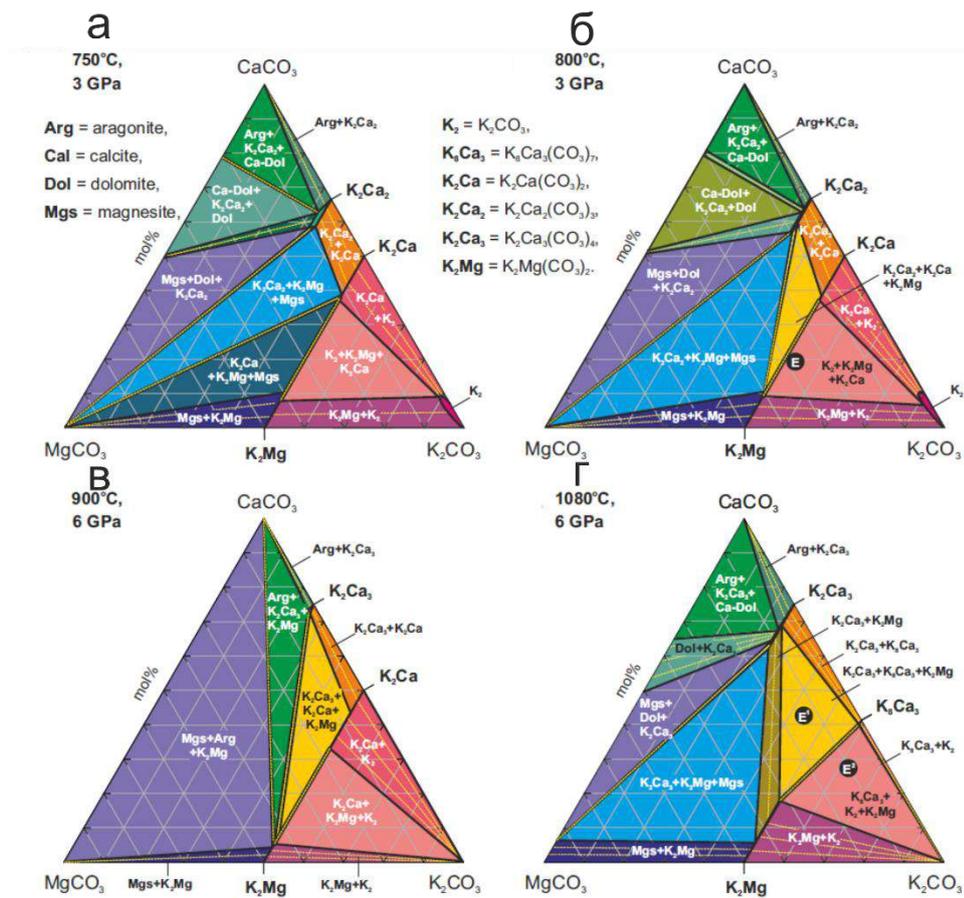


Рисунок 20 – Изотермические и изобарические разрезы T - X -диаграммы системы K_2CO_3 - $CaCO_3$ - $MgCO_3$ при 3 ГПа, 750 С (а) и 800 С (б) (Arefiev et al., 2019а) и при 6 ГПа, 900 С (в) и 1080 С (г) (Arefiev et al., 2019). E, E1 и E2 обозначают эвтектические точки.

1.9 Заключение к главе 1

Бораты семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) широко изучаются на предмет их потенциального применения в качестве матриц для люминофоров в светодиодах белого свечения и в лазерных материалах (Tu et al., 2004a; Tu et al., 2004b; Wang et al., 2006; Wei et al., 2006; Ma et al., 2007a; Li et al., 2008b; Pan et al., 2013). Некоторые исследования были сосредоточены на таких боратах, как $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ (Chen et al., 2020) и термически стабильных $Ba_3Bi_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ (Shablinskii et al., 2019) для светодиодов белого свечения. Неполнота данных по активации кристаллической матрицы $A_3M_2(BO_3)_4$ атомами редкоземельных элементов и поиск эффективных матриц для люминофоров стимулируют развитие исследований по этой теме.

Кристаллическая структура бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ частично охарактеризована (Ma et al., 2005) лишь в изотропном приближении. Неизвестны данные о термическом расширении боратов $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ и $Ba_3Y_2(BO_3)_4$, и люминесцентных свойствах бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$, активированного атомами Er^{3+} . Таким образом, бораты $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ и $Ba_3Y_2(BO_3)_4:Er^{3+}$ выбраны в качестве объектов настоящего исследования.

Бораты семейства $ABi_2B_2O_7$ ($A = Ca, Sr$) также продемонстрировали многообещающие люминесцентные свойства: бораты $CaBi_2B_2O_7:Eu^{3+}$ (Li et al., 2016a), $CaBi_2B_2O_7:Tm^{3+}$ (Li et al., 2016c) и $CaBi_2B_2O_7:Dy^{3+}$ (Li et al., 2017) демонстрируют чистоту цвета, сравнимую или превосходящую коммерческие аналоги. Эти материалы представляют собой перспективные материалы для w-LED с накачкой в ближнем УФ. Известны люминофоры $SrBi_2B_2O_7:Eu^{3+}$, излучающие в оранжево-красной области спектра (Li et al., 2018a). В работе (Wu et al., 2017) проведена со-активация атомами Eu^{3+} и Sm^{3+} , что привело к повышению термической стабильности люминофора вследствие добавления ионов Sm^{3+} в качестве сенсibilизатора для Eu^{3+} .

Однако люминесцентные свойства боратной матрицы $BaBi_2B_2O_7$, активированной редкоземельными элементами, ранее не изучались, равно как и исследование заселенностей кристаллографических позиций при активации кристаллической матрицы редкоземельными элементами. Поэтому в настоящей работе в качестве объектов исследования выступают твердые растворы на основе боратной матрицы, активированные и со-активированные ионами редкоземельных элементов: $BaBi_{2-x-y-z}REE_{x,x,z}B_2O_7$ ($REE = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}$).

Глава 2. Методы синтеза и исследования

В данной главе описываются методы синтеза, использованные для получения боратов, изучаемых в настоящей работе, а также привлеченные методы исследования. В частности, в ходе работы над настоящей диссертацией было получено 42 образца методами кристаллизации из расплава и стеклокерамики.

Автором настоящей работы получены все исследуемые бораты: $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4, 0.45$), $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$), $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$). Синтез выполнялся в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС) в лаборатории структурной химии оксидов.

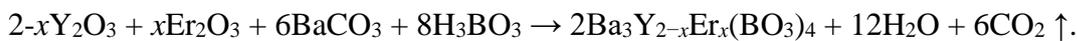
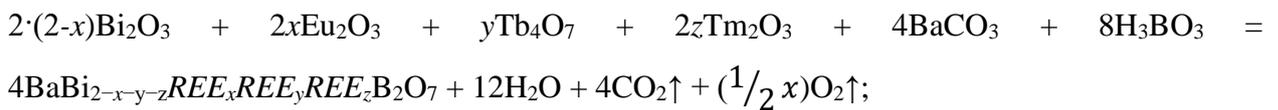
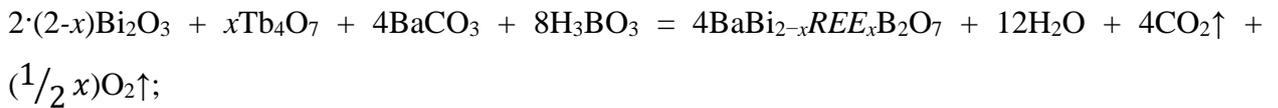
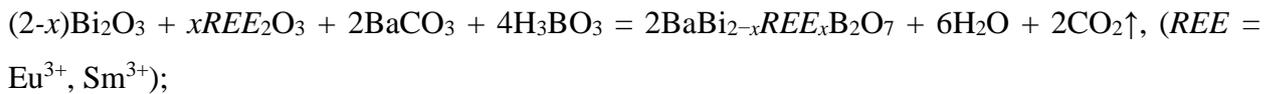
Рентгендифракционные эксперименты, такие, как порошковая дифрактометрия (рентгенофазовый анализ, или РФА), порошковая терморентгенография, монокристаллическая дифрактометрия (рентгеноструктурный анализ, или РСА) выполнялись в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгендифракционные методы исследования» (РЦ «РДМИ» СПбГУ). Съёмка порошков методом рентгенофазового анализа проводилась автором настоящей работы. Съёмка порошков методом терморентгенографии проводилась к.г.-м.н., доц. М.Г. Кржижановской. Отбор монокристаллов и проведение эксперимента осуществлялись совместно с к.г.-м.н., в.н.с. А.П. Шаблинским. Термический анализ выполнялся в НИЦ «Курчатовский институт», Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова к.т.н. в.н.с. В.Л. Уголковым. ИК-, спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, комбинационного рассеяния света были получены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» (РЦ «ОЛМИВ» СПбГУ) д.ф.-м.н., доц. А.В. Поволоцким.

Обработка и анализ полученных данных проводились в филиале НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС.

2.1 Методы синтеза

В настоящей работе использовалось два метода синтеза: бораты $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ получали методом кристаллизации из стеклокерамики, и бораты $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ – кристаллизацией из расплава.

Для синтеза боратов рассчитаны навески исходных реактивов Y_2O_3 (ОСЧ), Eu_2O_3 (ОСЧ), Sm_2O_3 (ОСЧ), Tm_2O_3 (ОСЧ), Tb_4O_7 (ОСЧ), Er_2O_3 (ОСЧ), BaCO_3 (ОСЧ), H_3BO_3 (ХЧ), Bi_2O_3 (ОСЧ) по следующим уравнениям химических реакций:



Стоит отметить, что для синтеза боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ использовался смешанновалентный реактив $\text{Tb}_4^{3-4+}\text{O}_7$. Химические соединения со степенью окисления 3+ и 4+ являются амфотерными и могут образовывать анионные формы с кислородом. Формулу можно представить также: $\text{Tb}_2^{3+}\text{Tb}_2^{4+}\text{O}_7$. Атомы Tb^{4+} могут существовать только в анионном комплексе с кислородом. Таким образом, при введении $\text{Tb}_2^{3+}\text{Tb}_2^{4+}\text{O}_7$ в кристаллическую структуру с другими анионными комплексами (в данном случае – BO_3), происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием Tb^{3+} и выделением молекулярного кислорода (Серебренников, 1959; Корзанов, Шульгина, 2007).

С целью удаления из реактивов поверхностной воды, реактивы Y_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , Tm_2O_3 , Tb_4O_7 и Er_2O_3 предварительно просушивались в муфельной печи LOIP LF 7/13-G1 при температуре 900 °C/1 ч., а BaCO_3 и Bi_2O_3 – при температуре 600 °C/3 ч. Просушенные навески брались с использованием высокоточных лабораторных аналитических весов KERN серии ABJ 120-4M (точность взвешивания до 0.1 мг). Перетирание навесок проводилось с использованием планетарной шаровой мельницы Retsch в течение часа. После перетирания образцы помещались в муфельную печь на 600 °C/3 ч. для

декарбонизации, после чего шихта перетиралась с использованием агатовых ступки и пестика. Затем проводилось прессование образцов в таблетки с использованием гидравлического пресса ПГР-10 и пресс-форм круглого сечения фирмы LabTools из высококачественной инструментальной стали, диаметром 10 мм. После выполнения перечисленных этапов проводился синтез методами кристаллизации из стеклокерамики и расплава.

2.1.1 Кристаллизация из стеклокерамики

Синтез боратов на основе кристаллической матрицы $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ осуществлялся кристаллизацией из стеклокерамики по методике (Шаблинский и др., 2012; Бубнова и др., 2016). При синтезе твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ охлаждение расплава приводило к образованию внутри стеклофазы зерен, в центре которых наблюдались кристаллы размером 0.1–0.2 мкм (Шаблинский и др., 2012). Дифрактограммы также показывали наличие аморфной и кристаллической фаз, которые оценивались в соотношении 9:1 (Шаблинский и др., 2012). Температура стеклования бората $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ составляет 369.5 °С, а температура начала кристаллизации – 403 °С (Бубнова и др., 2016).

После отбора навесок, перетирания, декарбонизации, повторного перетирания и прессования в таблетки (подробное описание приведено выше), таблетки помещали в платиновые тигли и затем – в высокотемпературную печь с выдержкой при 900°С/ 1 ч. Полученный расплав выливался на холодную подложку для получения стеклокерамики. Ниже (Рисунок 21) приводятся дифрактограммы стеклокерамики $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$, подтверждающие наличие аморфной и кристаллической фаз и демонстрирующие соответствие литературным данным (Шаблинский и др., 2012). Полученные образцы стеклокерамики помещались в высокотемпературную печь и выдерживались при температуре 500 °С/5 ч. В результате были получены гомогенные кристаллические образцы.

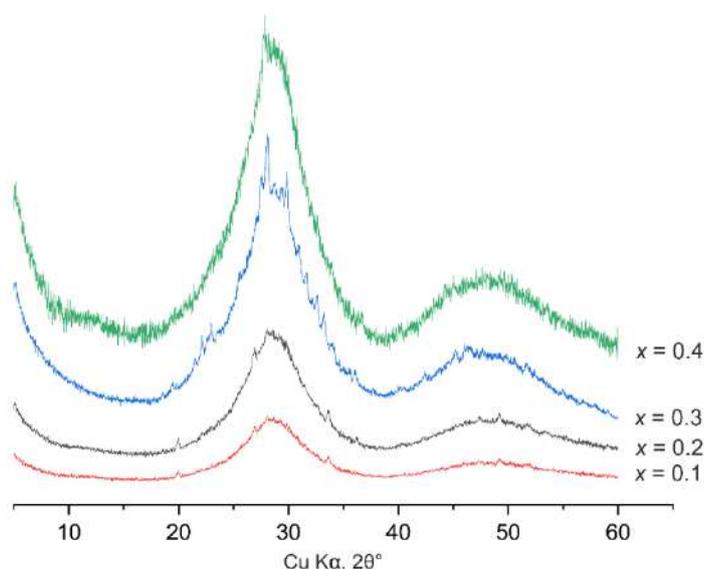


Рисунок 21 – Дифрактограммы стеклокерамики $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$.

2.1.2 Получение поли- и монокристаллов из расплава

Бораты $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и серия твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) получали методом кристаллизации из расплава. Температуры синтеза были подобраны, основываясь на литературных данных (Ma et al., 2005), согласно которым температура плавления бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ составляет 1222°C .

После проведения отбора навесок, перетирания, декарбонизации, повторного перетирания и прессования в таблетки (подробное описание приведено выше), таблетки выкладывались на платиновые подложки и помещались в высокотемпературную печь с выдержкой 1 ч. при температуре 1300°C и с последующим медленным охлаждением в течение 10 ч. Поликристаллы полученных образцов отбирались путем механического отделения закристаллизованного расплава от платиновой подложки.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Рентгendifракционные методы исследования

В настоящем разделе перечисляется оборудование, используемое для выполнения рентгendifракционных исследований, условия экспериментов, применяемые программные комплексы для первичной обработки результатов экспериментов.

2.2.1.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Для изучения фазового состава полученных боратов использовался метод рентгенофазового анализа.

Аппаратура и условия эксперимента. Порошковые дифракционные данные получали с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II. Образцы для эксперимента наносили на подложку осаждением из спиртовой суспензии.

При съемке боратов $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{REEx}_{x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) использовались следующие условия: излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $2\theta = 5\text{--}80^\circ$, шаг 0.02° , скорость съемки 3 град./мин.

При выполнении рентгенофазового анализа боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ условия съемки были следующие: излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $2\theta = 5\text{--}60^\circ$, шаг 0.02° , скорость нагрева 3 град./мин.

Рентгенофазовый анализ и определение параметров элементарной ячейки. Фазовый состав определялся путем сопоставления положений рефлексов (2θ) и их интенсивностей между дифрактограммами из картотеки и экспериментальных данных. Для этих целей использовались комплекс для порошковой рентгеновской дифракции PDXL (Sasaki, 2010) и база данных PDF-2 2016 (ICDD). Структурные файлы *.cif брались из базы данных ICSD.

Расчет параметров элементарной ячейки осуществлялся в программном комплексе Rietveld To Tensor (Бубнова и др., 2018).

2.2.1.2 Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Уточнение кристаллических структур по монокристалльным данным проводились для боратов $\text{BaBi}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.80}\text{Eu}_{0.20}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.60}\text{Eu}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.70}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.90}\text{Tb}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.70}\text{Tb}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.60}\text{Tb}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$.

Подготовка монокристаллов. Монокристаллы, пригодные для анализа, отбирались с использованием оптического микроскопа Leica EZ4. Монокристаллы прикреплялись с помощью эпоксидного клея на стеклянный волосок, который закреплялся на держателе образца.

Аппаратура и условия эксперимента. Эксперименты для боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{REEx}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$) проводились с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенного детектором HyPix-6000HE, излучение $\text{MoK}\alpha$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, шаг съемки при повороте кристалла составлял $\Delta\theta = 0.5^\circ$, экспозиция – 30 с.

Съемка монокристаллов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ проводилась на дифрактометре Bruker Smart APEX II, оснащенный CCD детектором с использованием излучения $\text{MoK}\alpha$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$., шаг съемки при повороте кристалла составлял $\Delta\theta = 0.5^\circ$, экспозиция – 30 с.

Обработка экспериментальных данных. Массивы интенсивностей интегрировались в программном комплексе CrysAlisPro 2015 (OxfordDiffraction, 2015). Поправка на поглощение вводилась с помощью алгоритма SCALE3 ABSPACK.

Уточнение кристаллических структур всех исследуемых боратов проводилось с использованием программного комплекса Jana 2006 (Petříček et al., 2016) методом изменения знака заряда (charge flipping). Положение атомов в кристаллической структуре определялось по наличию максимумов на разностной Фурье-карте электронной плотности.

Для уточнения заселенности кристаллографических позиций боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$) использовалась следующая стратегия: подпозиции Bi четко обозначены ассиметричной координацией данного катиона, что обусловлено наличием стереоактивной неподеленной электронной пары Bi^{3+} . Сначала уточнялась заселенность подпозиций Ba, затем полученное значение фиксировалось. Для уточнения заселенности подпозиций Bi уточнялся рассеивающий фактор позиции. Сделано допущение, что атомы REE занимают подпозицию Bi, как было показано в литературных данных по уточнению кристаллических структур боратов щелочноземельных металлов и Bi (Li et al., 2016a; Shablinskii et al., 2017; Li et al., 2018; Shablinskii et al., 2019; Shablinskii et al., 2020). Атомы REE помещались в те Bi подпозиции, которые показывали меньшее значение рассеивающего фактора позиции, чем ожидалось. При этом накладывалось ограничение (restrain) с целью удержания заселенности каждой позиции атомами Ba, Bi и REE, равной 100%. Проводилось уточнение заселенности подпозиций Bi, после чего снималось закрепление с Ba и повторно уточнялась заселенность всех кристаллографических позиций.

Для уточнения заселенности кристаллографических позиций бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ использовалась следующая стратегия: атомы Ba и Y помещались в кристаллографические позиции M1, M2 и M3 в стехиометрическом отношении, затем проводилось уточнение заселенности при закреплении стехиометричности формулы.

Визуализация кристаллических структур выполнялась в программе VESTA (Momma, Izumi, 2011).

2.2.1.3 Порошковая терморентгенография

Исследование боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ в широком интервале температур проводилось *in situ* с использованием метода высокотемпературной порошковой терморентгенографии.

Аппаратура и условия эксперимента. Эксперименты выполнялись с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV с термоприставкой SHT-1500. С целью определения параметров элементарной ячейки при повышении температуры и дальнейшего расчета характеристической поверхности тензора термического расширения использовались следующие условия: излучение $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$, атм. воздуха, температурный диапазон 25–600 °C для $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ и 25–1000 °C для $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, шаг 20 °C, скорость нагрева 0.6 °C/мин, шаг по 2θ 0.02°, экспозиция в точке 1 с.

Проведен дополнительный эксперимент с целью уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, в том числе, заселенности позиций в широком температурном интервале методом Ритвельда, который выполнялся со следующими условиями съемки: излучение $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$, атм. воздуха, температурный диапазон 600–800 °C, шаг 5 °C, скорость нагрева 0.6 °C/мин, шаг по 2θ 0.02, экспозиция в точке 5 с.

Обработка эксперимента, аппроксимация параметров элементарной ячейки в зависимости от температуры, вычисление значений коэффициентов термического расширения и визуализация характеристической поверхности тензора термического расширения производились в программном комплексе Rietveld To Tensor (Бубнова и др., 2018). При обработке терморентгеновских экспериментов методом Ритвельда проводилось уточнение смещения образца, места нуля, размеров кристаллитов и параметров элементарной ячейки, дополнительно для уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ методом Ритвельда при температурах 600–800 °C уточнялись координаты атомов крупных катионов, атомные параметры атомных смещений, заселенности позиций, параметры уширения пиков.

2.2.2 Комплексный термический анализ: термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

С целью определения температур, при которых происходят эндо- и экзотермические эффекты, происходящие в борате $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ *in situ* выполнялся комплексный термический анализ.

Эксперименты проводились на приборе STA 429 CD NETZSCH со следующими условиями: воздушная атмосфера, поток воздуха $50 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$, диапазон температур от 400 до 1000 °С, скорость нагревания 20 °С мин^{-1} . Погрешность определения температуры не превышала $\pm 2 \text{ °С}$. Таблетки для экспериментов массой 20 мг предварительно взвешивались с точностью до 0.01 мг и помещались в платинородиевый тигель. Температуры термических эффектов определялись в программном комплексе NETZSCH Proteus с использованием первой производной от кривой ДСК.

2.2.3 Спектроскопические методы исследования

2.2.3.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС спектроскопия)

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись при помощи спектрометра Horiba LabRam, оснащенного конфокальным микроскопом. В качестве источника возбуждения использовался лазер с длиной волны 488 нм, излучение которого фокусировалось на поверхности поликристаллического образца 50х микрообъективом. Спектры КРС измерялись в конфигурации обратного рассеяния с разрешением 3 см^{-1} .

2.2.3.2 Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия)

Измерения выполнены с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 8700 (Thermo Scientific). Спектральный диапазон прибора $11000\text{--}50 \text{ см}^{-1}$, разрешение 0.1 см^{-1} , воспроизводимость по волновому числу 0.01 см^{-1} , скорость сканирования при разрешении 16 см^{-1} , 90 скан/с.

2.2.3.3 Люминесцентная спектроскопия

Спектры люминесценции, термолюминесценции, возбуждения люминесценции, кинетические кривые, кинетика люминесценции измерялись с использованием спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Источником возбуждения служила ксеноновая лампа мощностью 450 Вт, для кинетических кривых – импульсная ксеноновая лампа мощностью 150 Вт. Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции проводилось с разрешением 1 нм. С целью получения однородной массы

образцы перетирались в ступке, затем 5 мг вещества смешивались с 300 мг KBr. Затем образцы прессовались в таблетки при откачке до форвакуума.

Глава 3. Бораты $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, активированные и со-активированные ионами REE^{3+} . Результаты и обсуждение

В ходе выполнения настоящей работы было синтезировано шесть серий твердых растворов на основе боратной матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (32 состава): $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4, 0.45$), $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$), $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). Отобраны монокристаллы и уточнено 8 кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.80}\text{Eu}_{0.20}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.60}\text{Eu}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.70}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.90}\text{Tb}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.70}\text{Tb}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_{1.60}\text{Tb}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$ по монокристалльным данным, изучено термическое поведение бората $\text{BaBi}_{1.70}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$ методами порошковой терморентгенографии, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Описаны спектры комбинационного рассеяния света серии $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ и спектры люминесценции шести серий твердых растворов.

Описание метода синтеза, исходных реактивов, и используемого оборудования подробно описаны в п. 2.1.1, стр. 54. В данном разделе основное внимание уделяется результатам исследований и обсуждению.

3.1 Бораты $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

Настоящий раздел посвящен исследованию твердых растворов серии $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$: результатам уточнения их кристаллической структуры, включая анализ распределения катионов по позициям, люминесцентным свойствам, а также определению оптимальных концентраций ионов Eu^{3+} в сопоставлении с боратами $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, активированными Eu^{3+} .

3.1.1 Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$

По результатам рентгенофазового анализа бораты $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05—0.4$) гомогенны. Образец $\text{BaBi}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$ содержит 9 % (по данным, полученным методом Ритвельда) примесной фазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}C2/m$ (Рисунок 22).

Методом Ритвельда по порошковым данным рассчитаны параметры элементарной ячейки боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$. Графики зависимостей параметров элементарной ячейки

от концентрации представлены на (Рисунок 23). Ниже (см. п. 3.7.1, стр. 101) представлен анализ областей существования твердых растворов $\text{BaVi}_{2-x-y-z}\text{REE}_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+}).

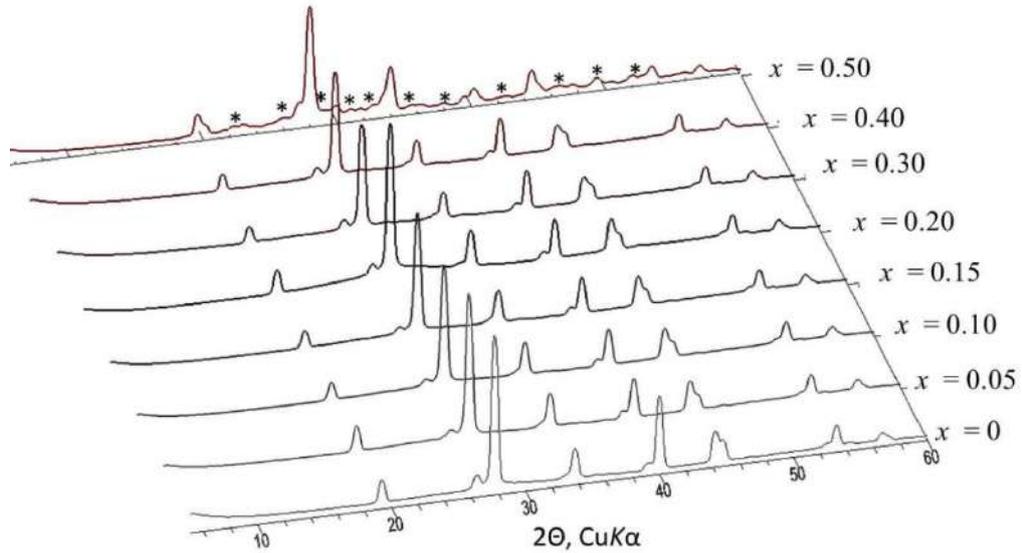


Рисунок 22 – Дифрактограммы боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$. Звездочки соответствуют пикам примесной фазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}C2/m$ в образце $\text{BaVi}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$.

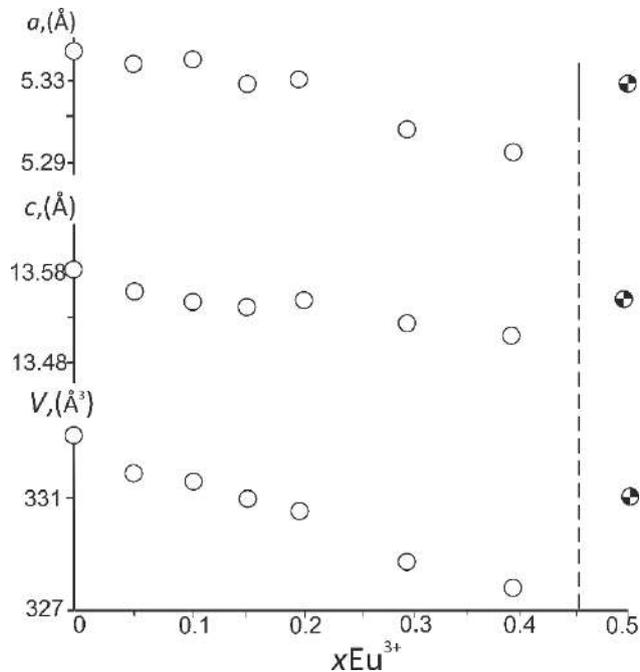


Рисунок 23 – Графики зависимостей параметров элементарной ячейки от содержания Eu^{3+} боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$. Черно-белым цветом отмечены точки, соответствующие негомогенному образцу $\text{BaVi}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$.

3.1.2 Результаты уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$)

По данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа выполнено полное уточнение трех кристаллических структур новых твердых растворов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$). Эти бораты кристаллизуются в структурном типе $\text{BaVi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($P6_3$, $a = 5.3378(8)$, $c = 13.583(2)$ Å, $V = \text{Å}^3$, $Z = 2$) (Бубнова и др., 2016). Уточненные по монокристалльным данным формулы кристаллических структур $\text{BaVi}_{1.89}\text{Eu}_{0.11}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{1.02}\text{Vi}_{1.80}\text{Eu}_{0.19}\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{Ba}_{1.02}\text{Vi}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{B}_2\text{O}_7$ близки к формулам исходной шихты $\text{BaVi}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.80}\text{Eu}_{0.20}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.60}\text{Eu}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$. Кристаллохимические данные и параметры уточнения кристаллических структур представлены в (Таблица 5). Координаты атомов, заселенности кристаллографических позиций, анизотропные и эквивалентные параметры атомных смещений приведены в Приложении А (Таблица А 1, Таблица А 2, стр. 152—153), длины связей в (Таблица 6).

Таблица 5 – Кристаллографические данные, условия эксперимента и параметры уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaVi}_2\text{B}_2\text{O}_7^*$, $\text{BaVi}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.80}\text{Eu}_{0.20}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.60}\text{Eu}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$

Стехиометрическая формула	$\text{BaVi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{BaVi}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{BaVi}_{1.80}\text{Eu}_{0.20}\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{BaVi}_{1.60}\text{Eu}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$
Уточненная формула	$\text{BaVi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{BaVi}_{1.89}\text{Eu}_{0.11}\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{Ba}_{1.02}\text{Vi}_{1.80}\text{Eu}_{0.19}\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{Ba}_{1.02}\text{Vi}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{B}_2\text{O}_7$
Сингония, пр. гр.	Гексагональная, $P6_3$			
Температура (К)	293			
a (Å)	5.3378(8)	5.3282(8)	5.3021(8)	5.2956(8)
c (Å)	13.583(2)	13.569(2)	13.503(2)	13.490(2)
V (Å ³)	335.15(9)	333.61(9)	328.74(9)	327.61(9)
Z	2			
Излучение	Mo K α			
μ (мм ⁻¹)	58.18	56.473	55.72	52.372
Размер кристалла (мм)	0.04×0.04×0.03	0.04×0.05×0.1	0.03×0.04×0.07	0.04×0.04×0.09
Дифрактометр	Bruker Smart Apex II	Rigaku XtaLab Synergy-S		
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексы [$I > 3\sigma(I)$]	1872/398/280	4543/795/372	1552/696/296	3478/506/316
R_{int}	0.031	0.0936	0.0343	0.0553
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.593	0.773	0.805	0.775
	Уточнение			
R (obs), wR (obs), S	0.026, 0.056, 1.04	0.0442, 0.0535, 1.42	0.0399, 0.0520, 1.21	0.0315, 0.0405, 1.41
Количество рефлексов	398	372	296	316
Количество параметров	57	52	49	58

*Данные из работы (Бубнова и др., 2016)

Таблица 6 – Некоторые длины связей (Å) боратов $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7^*$, $\text{BaBi}_{1.89}\text{Eu}_{0.11}\text{B}_2\text{O}_7$,
 $\text{Ba}_{1.02}\text{Bi}_{1.80}\text{Eu}_{0.19}\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{Ba}_{1.02}\text{Bi}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{B}_2\text{O}_7$

Длина связи/ x	0	0.10	0.20	0.40
Ba1—O3	2.48(5)	2.50 (3)	2.53 (4)	2.47 (3)
Ba1—O2×3	2.71(3)	2.72 (2)	2.73 (1)	2.72 (2)
Ba1—O2×3	2.79(3)	2.80 (2)	2.74 (1)	2.76 (2)
Ba1—O2×3	2.98(2)	2.94 (2)	3.04 (1)	3.01 (2)
<Ba1—O>₁₀	2.79	2.79	2.81	2.79
Bi1(Eu1)—O3	2.11(5)	2.07 (3)	2.06 (5)	2.02 (3)
Bi1(Eu1)—O2	2.37(2)	2.40 (3)	2.44 (3)	2.38 (3)
Bi1(Eu1)—O2	2.45(3)	2.44 (2)	2.52 (2)	2.54 (3)
Bi1(Eu1)—O2	2.65(4)	2.60 (3)	2.59 (3)	2.59 (4)
Bi1(Eu1)—O2	2.72(4)	2.76 (3)	2.77 (3)	2.78 (3)
Bi1(Eu1)—O2	2.96(3)	2.944 (19)	2.79 (3)	2.79 (4)
Bi1(Eu1)—O2	3.03(2)	3.01 (2)	2.88 (3)	2.94 (3)
Bi1(Eu1)—O1	3.24(2)	3.24 (2)	3.35 (2)	3.28 (2)
Bi1(Eu1)—O1	3.25(2)	3.27 (2)	3.47 (3)	3.41 (3)
Bi1(Eu1)—O1	3.51(2)	3.50 (2)	3.54 (3)	3.51 (3)
<Bi1—O>₁₀	2.83	2.82	2.84	2.82
Ba2—O3	2.52(5)	2.58 (3)	2.53 (4)	2.67 (3)
Ba2—O1×3	2.72(2)	2.747 (10)	2.769 (13)	2.819(12)
Ba2—O1×3	2.79(2)	2.767 (10)	2.784 (14)	2.764 (13)
Ba2—O2×3	2.98(2)	2.957 (15)	2.89 (2)	2.846 (19)
<Ba2—O>₁₀	2.80	2.80	2.79	2.80
Bi2(Eu2)—O3	2.18(5)	2.17 (3)	2.13 (5)	2.19 (3)
Bi2(Eu2)—O1×3	2.66(2)	2.674 (11)	2.681 (13)	2.709 (12)
Bi2(Eu2)—O1×3	2.73(2)	2.695 (10)	2.697 (14)	2.652 (12)
Bi2(Eu2)—O2×3	3.26(2)	3.298 (14)	3.223 (19)	3.249 (18)
<Bi2(Eu2)—O>₁₀	2.81	2.82	2.79	2.80
Ba3—O2×3	2.49(2)	2.518 (17)	2.60 (3)	2.51 (2)
Ba3—O1×3	2.57(2)	2.52 (2)	2.39 (3)	2.42 (3)
Ba3—O3×3	3.083(1)	3.0766 (7)	3.0631 (18)	3.0582 (9)
<Ba3—O>₉	2.71	2.70	2.68	2.66
Bi3—O1	2.38(3)	2.369 (17)	2.58 (3)	2.57 (4)
Bi3—O1	2.39(2)	2.392 (18)	2.28 (3)	2.20 (3)
Bi3—O2	2.44(2)	2.424 (16)	2.65 (2)	2.66 (4)
Bi3—O2	2.46(2)	2.463 (15)	2.37 (2)	2.31 (3)
Bi3—O3	2.643(4)	2.665 (4)	2.973 (15)	2.88 (4)
Bi3—O1	2.82(2)	2.792 (17)	2.54 (3)	2.53 (3)
Bi3—O2	2.88(2)	2.844 (14)	2.61 (3)	2.63 (3)
Bi3—O3	3.321(6)	3.286 (6)	2.909 (15)	2.93 (4)

Bi3—O3	3.325(4)	3.320 (4)	3.319 (3)	3.387 (19)
<Bi3—O> ₉	2.74	2.73	2.69	2.68
O3—Ba1	2.48(5)	2.50 (3)	2.53 (4)	2.47 (3)
O3—Ba2	2.52(5)	2.58 (3)	2.53 (4)	2.67 (3)
O3—Ba3×3	3.083(1)	3.0766 (7)	3.0631 (18)	3.0582 (9)
<O3—Ba> ₅	2.85	2.86	2.85	2.86
O3—Bi1(Eu1)	2.11(5)	2.07 (3)	2.06 (5)	2.02 (3)
O3—Bi2(Eu2)	2.18(5)	2.17 (3)	2.13 (5)	2.19 (3)
O3—Bi3x3	2.643(4)	2.665 (4)	2.909 (15)	2.88 (4)
<O3—Bi> ₅	2.45	2.45	2.58	2.57
B1—O1×3	1.36(2)	1.36 (2)	1.31 (2)	1.37 (2)
<B1—O> ₃	1.36(2)	1.36 (2)	1.31 (2)	1.37 (2)
B2—O2×3	1.38(2)	1.36 (1)	1.39 (1)	1.37 (1)
<B2—O> ₃	1.38(2)	1.36 (1)	1.39 (1)	1.37 (1)

*Данные из работы (Бубнова и др., 2016)

Кристаллические структуры боратов $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Barbier, Cranswick, 2006; Volkov et al., 2020), $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Barbier, Cranswick, 2006) и $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016) состоят из слоев $\{\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7\}_\infty$, где $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Каждый слой образован изолированными треугольниками BO_3 , группами BiO_3 и треугольными призмами CaO_6 или SrO_6 . Слои соединены слабыми связями $\text{Bi}-\text{O}$ длиной $\sim 2.9 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура содержит три симметрично независимые кристаллографические позиции для крупных катионов ($M1, M2, M3$), каждая из которых расщеплена на Ba и Bi подпозиции, два симметрично независимых треугольных радикала BO_3 (Рисунок 24) и одну позицию для «дополнительного» атома кислорода (O3), не связанного с бором. Позиция $M2$ расщепляется на две подпозиции ($\text{Ba} (2b), \text{Bi} (2b)$), $M1$ и $M3$ расщепляются на две подпозиции с разной симметрией позиций ($\text{Ba} (2b), \text{Bi} (6c)$). Расщепление позиций $M1, M2, M3$ незначительно, а расстояния $\text{Ba}-\text{Bi}$ варьируют от $0.416(9) \text{ \AA}$ ($M2$) до $0.558(9) \text{ \AA}$ ($M1$) (Бубнова и др., 2016), от $0.408(9) \text{ \AA}$ ($M2$) до $0.556(9) \text{ \AA}$ ($M1$), от $0.402(9) \text{ \AA}$ ($M2$) до $0.529(9) \text{ \AA}$ ($M1$) и от $0.485(9) \text{ \AA}$ ($M2$) до $0.525(9) \text{ \AA}$ ($M1$) в кристаллических структурах $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.80}\text{Eu}_{0.20}\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_{1.60}\text{Eu}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$ соответственно.

«Дополнительный» атом кислорода O3 образует пять связей $\text{O}-\text{M}$ (Рисунок 25), что приводит к образованию полиэдров OM_5 . Атомы Bi^{3+} оказываются ближе, чем Ba^{2+} , к центральному атому кислорода в оксоцентрированном полиэдре. Это объясняется как соотношением средних длин связей в борате и $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016) ($\text{Bi}^{3+}-\text{O} = 2.290 \text{ \AA} < (\text{Ba}^{2+}-\text{O}) = 2.738 \text{ \AA}$, так и с позиции электростатического взаимодействия,

поскольку катион Bi^{3+} более электроположительный среди атомов, окружающих кислород в позиции O_3 .

Позиции $M1$ и $M2$ координированы десятью атомами кислорода, а позиция $M3$ – девятью. V1O_3 сочленяются по вершинам с полиэдрами $M1\text{O}_{10}$ и по ребрам – с $M2\text{O}_{10}$, V2O_3 связываются ребрами с полиэдрами $M1\text{O}_{10}$ и вершинами – с $M2\text{O}_{10}$. V1O_3 и V2O_3 соединяются с полиэдрами $M3\text{O}_9$ только по вершинам.

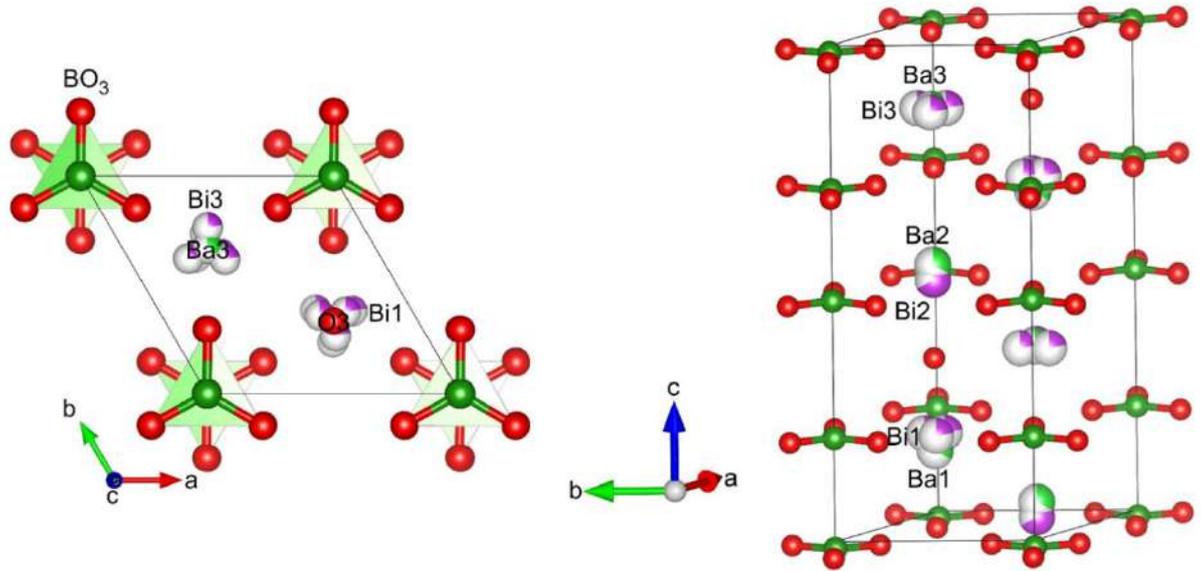


Рисунок 24 – Кристаллическая структура боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$).

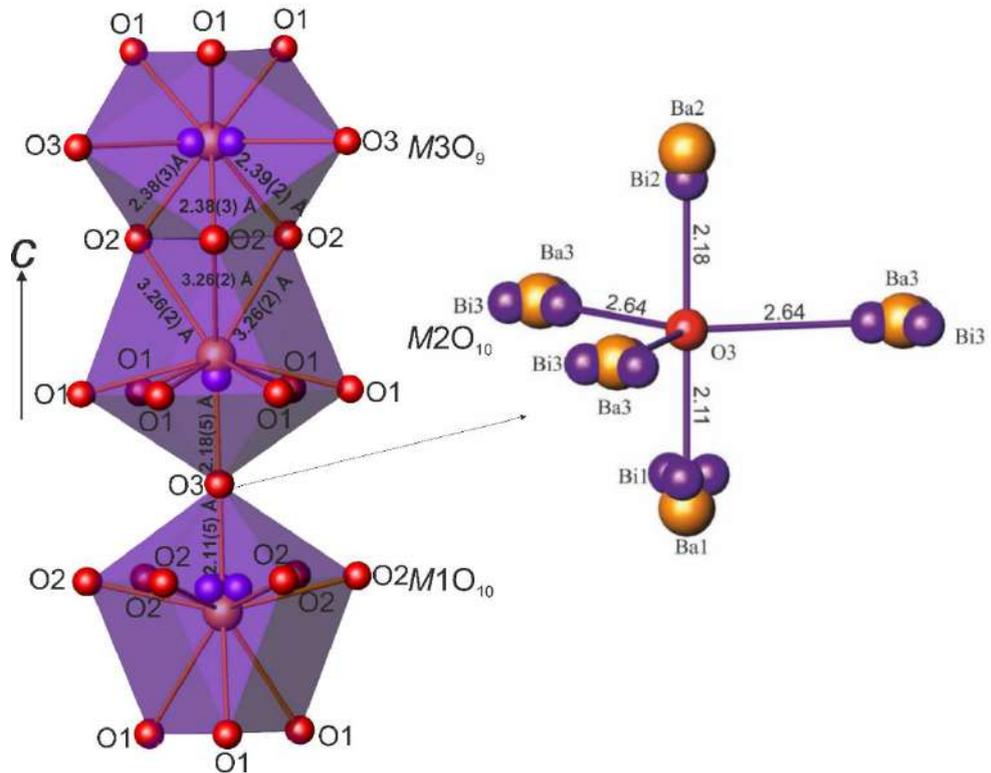


Рисунок 25 – Координационные полиэдры позиций $M1$, $M2$ и $M3$, $OM5$ в боратах $BaBi_{2-x}Eu_xV_2O_7$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$). Подписанные значения длин связей для $BaBi_2V_2O_7$ (Бубнова и др., 2016).

3.1.3 Распределение катионов Eu^{3+} по позициям $M1$, $M2$, $M3$

В кристаллической структуре $BaBi_2V_2O_7$ позиции $M1$, $M2$, $M3$ преимущественно заселены $2/3$ Bi^{3+} и $1/3$ Ba^{2+} (Бубнова и др., 2016). Приблизительно аналогичное соотношение сохраняется и в кристаллических структурах твердых растворов $(Bi, Ba, Eu)(Bi, Ba, Eu)(Bi, Ba)V_2O_7$: в боратах $BaBi_{1.90}Eu_{0.10}V_2O_7$ и $BaBi_{1.80}Eu_{0.20}V_2O_7$ атомы Eu^{3+} занимают около 10 и 20% позиции $M1$ соответственно. Когда заселенность позиции атомами Eu^{3+} достигает 20%, они начинают занимать около 30% позиции $M2$ и 10% позиции $M1$ в кристаллической структуре $BaBi_{1.60}Eu_{0.40}V_2O_7$ (Рисунок 26). Атомы Eu^{3+} и Bi^{3+} занимают одинаковые расщепленные подпозиции в позициях $M1$ и $M2$.

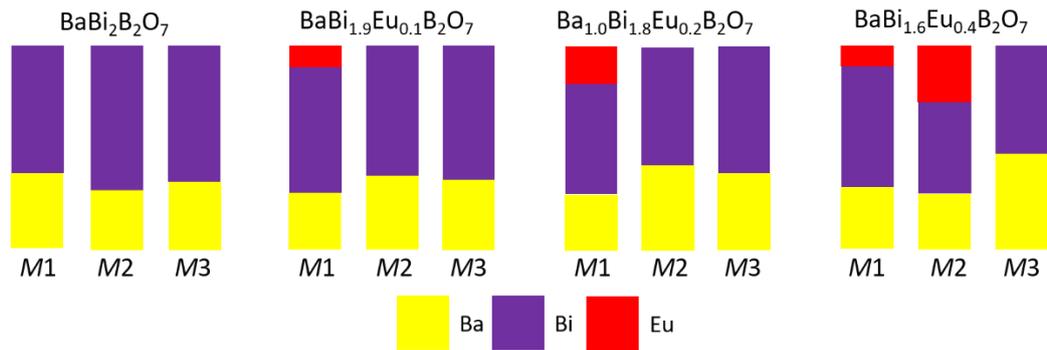


Рисунок 26 – Заселенность (%) катионами позиций в кристаллических структурах боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.20, 0.40$).

Как упоминалось в п.3.1.1 (стр.61), при концентрациях европия выше, чем $x = 0.45$, предположительно, происходит достижение предела изоморфной емкости твердого раствора. Несмесимость твердого раствора $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ может носить структурно-зависимый характер. Кристаллическая структура $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ состоит из слоев $\{\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7\}_\infty$, связанных между собой слабыми связями (около 2.9 Å) $\text{Bi}-\text{O}$ в позициях $M1$ и $M2$. Поскольку в твердых растворах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ атомы Eu замещают Bi , то в кристаллических структурах соединение слоев осуществляется также связями $\text{Eu}-\text{O}$. Такие связи являются довольно большими для ионов Eu^{3+} , поскольку ионный радиус $^{81}\text{Eu}^{3+}$ (1.206 Å) меньше, чем у $^{81}\text{Bi}^{3+}$ (1.31 Å) (Shannon, 1976). Согласно теории валентности связи (Brown, 1981), длинные связи $\text{Eu}-\text{O}$ слабее длинных связей $\text{Bi}-\text{O}$, следовательно, повышение концентрации Eu^{3+} приводит к тому, что Eu^{3+} не может полностью войти в кристаллическую структуру. В результате несмесимость твердых растворов возникает при $x = 0.50$, а область смесимости твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ можно определить как $x = 0-0.45$.

3.1.4 Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света боратов

$\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) демонстрирует одинаковый набор полос для боратов $x = 0.05-0.30$ (Рисунок 27). Наличие в спектрах широких полос подтверждает разупорядочение кристаллической структуры. Основными структурными единицами на спектрах являются треугольные радикалы BO_3 (Таблица 7). Дальнейшее увеличение концентрации иона-активатора приводит к небольшому изменению структуры

кристаллической матрицы. Возможно, подобное изменение связано с перераспределением катионов по трем катионным позициям $M1$, $M2$ и $M3$ при $x > 0.30$.

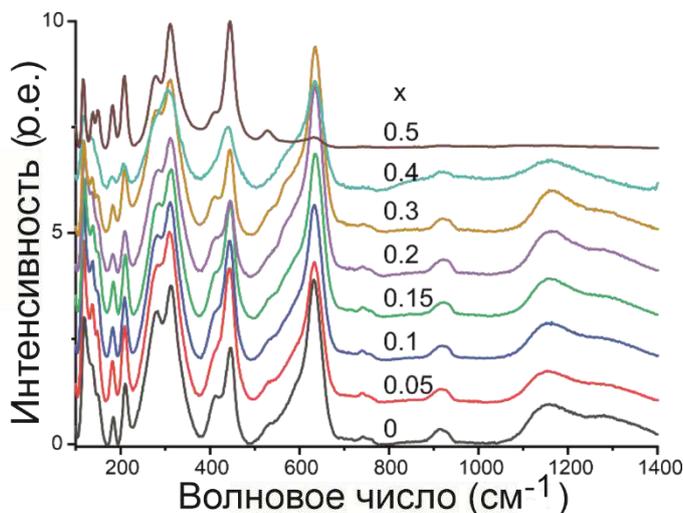


Рисунок 27 – Спектры КРС боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$.

Таблица 7 – Значение спектров КРС для боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$

Полоса по спектру КРС, cm^{-1}	Значение
136, 146, 150, 183, 210, 278, 311	$\gamma(\text{BO}_3)$
410, 445, 528, 571, 635, 740	$\delta(\text{BO}_3)$
920	$\nu_s(\text{BO}_3)$

ν – колебания растяжения, δ – колебания изгиба, γ – либрационные колебания, s – симметричные колебания

3.1.5 Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$

Представлены спектры возбуждения серии твердых растворов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ на длине волны 615 нм (Рисунок 28а). На спектрах возбуждения люминесценции широкие полосы в спектральной области 300–350 нм интерпретируются как межзонный переход кристаллической матрицы, что отвечает положению края основного оптического поглощения и передаче энергии ионам европия. Кристаллическая матрица эффективно поглощает свет до 350 нм. Узкие полосы на спектрах возбуждения в спектральном диапазоне 350–550 нм соответствуют переходам ионов европия из основного в возбужденное состояния.

Измерены спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 300 нм (Рисунок 28б). Все полосы на спектрах соответствуют излучательным переходам ионов Eu^{3+} .

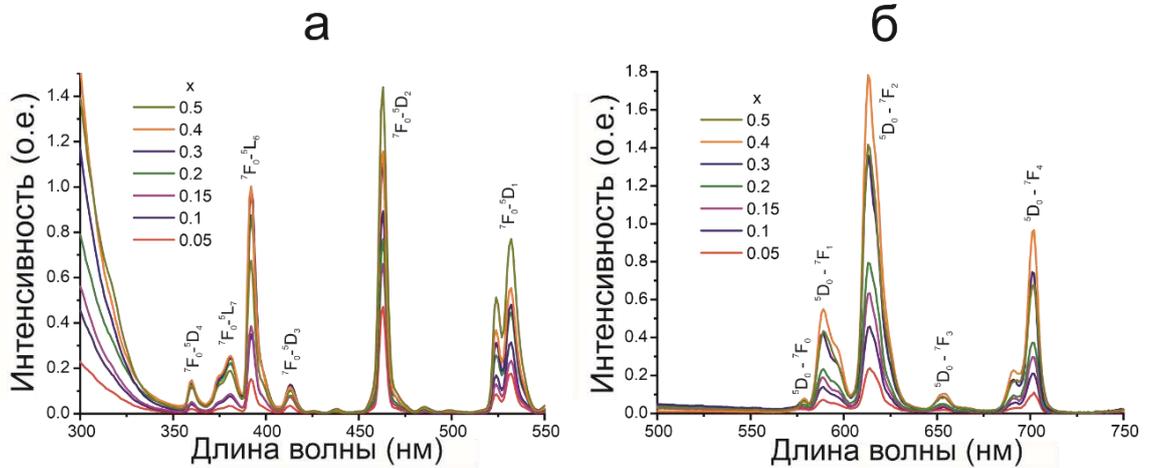


Рисунок 28 – Спектры: возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм (а); люминесценции при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм (б) концентрационной серии $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$.

На (Рисунок 29) представлена концентрационная зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 615 нм. Оптимальная концентрация ионов Eu^{3+} , при которой наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, составляет $x = 0.40$. При дальнейшем увеличении концентрации европия интенсивность люминесценции уменьшается, что можно объяснить достижением области несмесимости твердого раствора, поскольку образец $x = 0.50$ двухфазный, а его параметры элементарной ячейки увеличиваются относительно состава $x = 0.40$ (Рисунок 23). В результате увеличения параметров элементарной ячейки образца $x = 0.50$, увеличивается расстояние между активными ионами. Тушение люминесценции объясняется диполь-дипольным взаимодействием между ионами Eu^{3+} , вероятность которого возрастает с уменьшением расстояния между активными ионами.

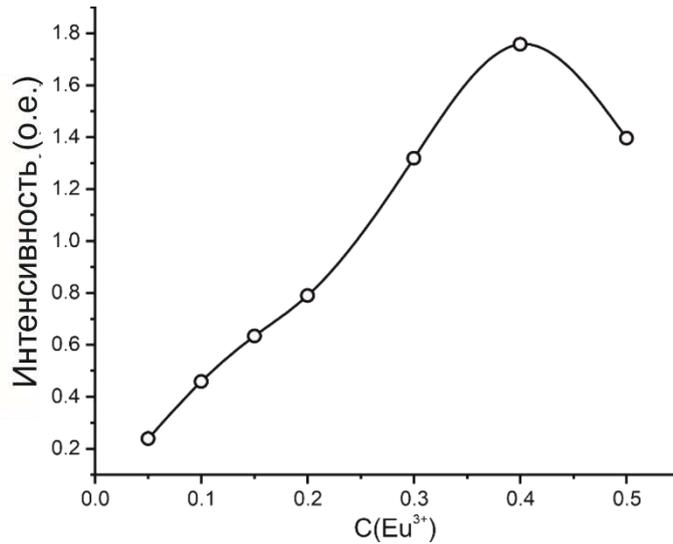


Рисунок 29 – Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ в $BaBi_{2-x}Eu_xB_2O_7$.

По кинетическим кривым люминесценции измерено время жизни возбужденного уровня ионов европия 5D_0 . Временная зависимость уровня 5D_0 от концентрации ионов европия представлена на (Рисунок 30). Установлено, что в пределах ошибки время жизни не меняется для всех исследуемых образцов и составляет 1.2 ± 0.1 мс.

Координаты цветности CIE (Таблица 8 и Рисунок 31) демонстрируют, что с увеличением концентрации ионов европия спектр сдвигается из красно-оранжевой области в красную, что связано с увеличением интенсивности люминесценции активных ионов и уменьшением интенсивности собственной люминесценции кристаллической матрицы по отношению к концентрации ионов активаторов.

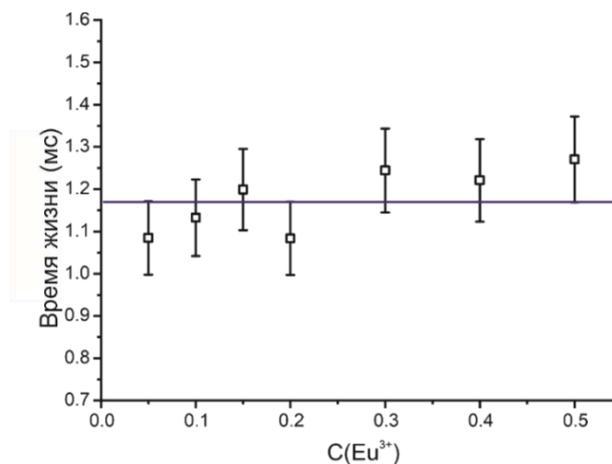
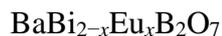


Рисунок 30 – Концентрационная зависимость времени жизни люминесценции уровня 5D_0 ионов европия в $BaBi_{2-x}Eu_xB_2O_7$.

Таблица 8 – Координаты цветности CIE (CIE 1931) концентрационной серии



$C(\text{Eu}^{3+})$	x	y
0.05	0.37	0.28
0.1	0.42	0.29
0.15	0.50	0.31
0.2	0.49	0.31
0.3	0.52	0.32
0.4	0.62	0.35
0.5	0.57	0.33

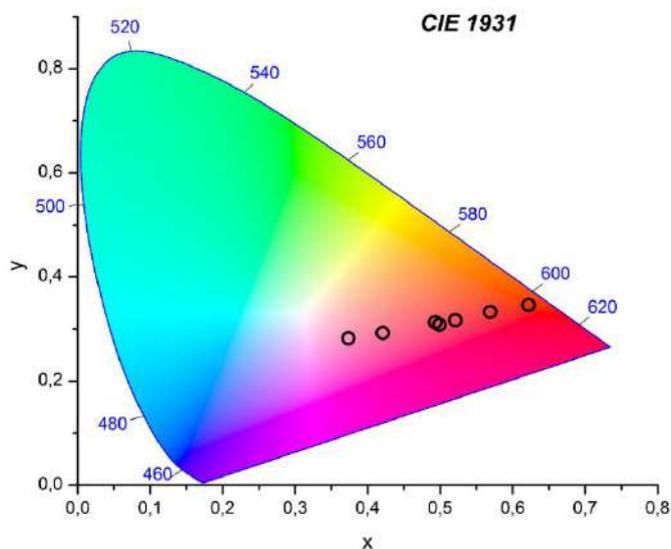


Рисунок 31 – Координаты цветности CIE (CIE 1931) концентрационной серии



3.2 Бораты $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

3.2.1 Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов



По результатам порошковой рентгенографии бораты $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) гомогенны. Дальнейшее повышение концентрации ионов самария приводит к появлению значительного количества примесной фазы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}C2/m$ (11% по данным метода Ритвельда) в боратах $\text{BaVi}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaVi}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$. Ниже представлены дифрактограммы гомогенных боратов серии твердых растворов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ (Рисунок 32).

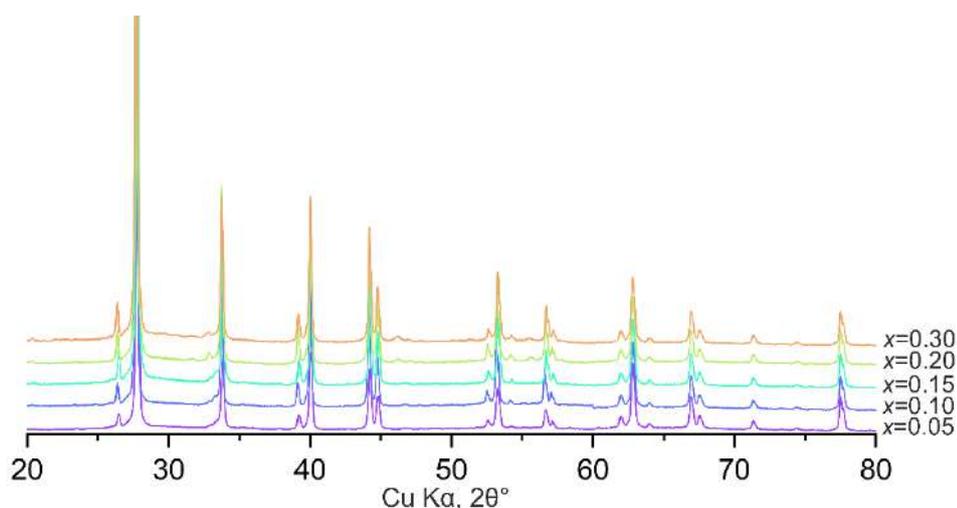


Рисунок 32 – Дифрактограммы боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$.

Методом Ритвельда по порошковым данным рассчитаны параметры элементарной ячейки и построены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от концентрации Sm^{3+} (Рисунок 33). Анализ графиков концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки, определение областей существования твердых растворов представлен в обсуждении результатов (см. п. 3.7.1, стр. 101).

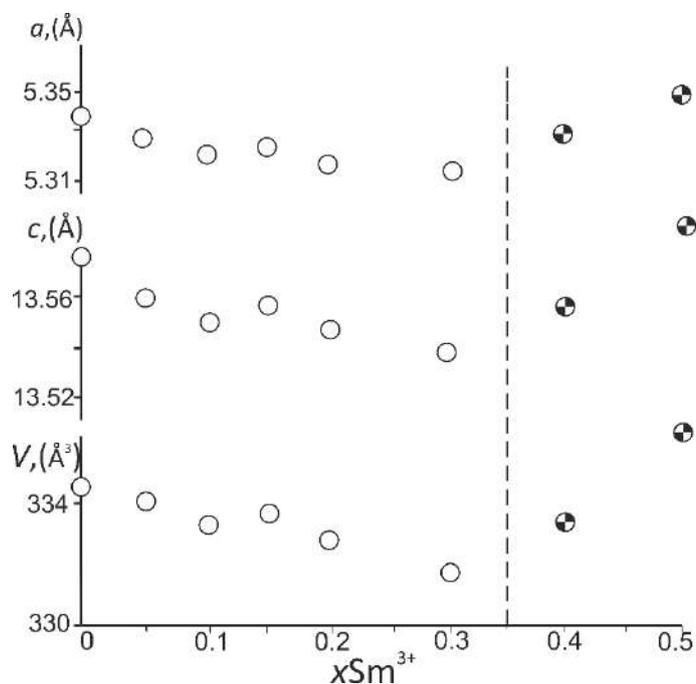


Рисунок 33 – Графики зависимостей параметров элементарной ячейки боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ от содержания Sm^{3+} . Черно-белым цветом отмечены точки, соответствующие неомогенным образцам $\text{BaVi}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaVi}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$.

3.2.2 Результаты уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$)

Результаты уточнения кристаллических структур демонстрируют, что бораты (Bi , Ba)(Bi , Ba , Sm)(Bi , Ba) B_2O_7 также кристаллизуются в структурном типе $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016). Подробное описание кристаллической структуры представлено в (п. 3.1.2, стр. 63). Уточненные по монокристалльным данным формулы кристаллических структур $\text{Ba}_{0.99}\text{Bi}_{1.956}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{1.00}\text{Bi}_{1.71}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$ близки к формулам исходной шихты: $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{1.00}\text{Bi}_{1.70}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$. Ниже представлены кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллических структур (Таблица 9). Координаты атомов, заселенности кристаллографических позиций, анизотропные и эквивалентные параметры атомных смещений приведены в (Таблица А 3 и Таблица А 4, стр. 154—155), длины связей – в (Таблица 10).

Таблица 9 – Кристаллографические данные, условия эксперимента и параметры уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7^*$, $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{1.00}\text{Bi}_{1.70}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$

Стехиометрическая формула	$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{BaBi}_{1.70}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$
Уточненная формула	$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{Ba}_{0.99}\text{Bi}_{1.96}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{Ba}_{1.00}\text{Bi}_{1.71}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$
Сингония, пр. гр.	Гексагональная, $P6_3$		
Температура (К)	293		
a (Å)	5.3378(8)	5.3326(5)	5.3129(8)
c (Å)	13.583(2)	13.564(1)	13.534(2)
V (Å ³)	335.15(9)	334.28(5)	330.85(9)
Z	2		
Излучение	Mo $K\alpha$		
μ (мм ⁻¹)	58.18	57.66	54.03
Размер кристалла (мм)	0.04×0.04×0.03	0.04×0.05×0.1	0.04×0.04×0.09
Дифрактометр	Bruker Smart Apex II	Rigaku XtaLab Synergy-S	
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексy	1872/398/261	4543/795/372	2820/481/329
$[I > 3\sigma(I)]$			
R_{int}	0.031	0.094	0.039
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.593	0.773	0.764
	Уточнение		
R (obs), wR (obs), S	0.026, 0.056, 1.04	0.059, 0.072, 1.89	0.054, 0.071, 2.48
Количество рефлексов	398	795	481
Количество параметров	57	40	32

*Данные из работы (Бубнова и др., 2016)

Таблица 10 – Некоторые длины связей (Å) боратов $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7^*$, $\text{Ba}_{0.99}\text{Bi}_{1.96}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$
и $\text{Ba}_{1.00}\text{Bi}_{1.71}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$

Длина связи/x	0	0.05	0.30
Ba1—O3	2.48(5)	2.47(3)	2.35(4)
Ba1—O2×3	2.71(3)	2.726(14)	2.71(2)
Ba1—O2×3	2.79(3)	2.779(14)	2.73(2)
Ba1—O1×3	2.98(2)	3.968(18)	3.06(2)
<Ba1—O>₁₀	2.79	2.79	2.79
Bi1—O3	2.11(5)	2.08(3)	2.01(4)
Bi1—O2	2.37(2)	2.39(2)	2.39(2)
Bi1—O2	2.45(3)	2.464(15)	2.46(3)
Bi1—O2	2.65(4)	2.67(3)	2.64(2)
Bi1—O2	2.72(4)	2.69(3)	2.70(2)
Bi1—O2	2.96(3)	2.925(15)	2.91(3)
Bi1—O2	3.03(2)	2.990(18)	2.97(3)
Bi1—O1	3.24(2)	3.244(19)	3.29(2)
Bi1—O1	3.25(2)	3.256(19)	3.32(2)
Bi1—O1	3.51(2)	3.490(18)	3.53(2)
<Bi1—O>₁₀	2.83	2.82	2.82
Ba2—O3	2.52(5)	2.70(3)	2.78(5)
Ba2—O1×3	2.72(2)	2.784(17)	2.79(2)
Ba2—O1×3	2.79(2)	2.789(16)	2.83(2)
Ba2—O2×3	2.98(2)	2.838(18)	2.79(3)
<Ba2—O>₁₀	2.80	2.80	2.80
Bi2(Sm2')—O3	2.18(5)	2.19(3)	2.24(2)
Bi2(Sm2')—O1×3	2.66(2)	2.684(9)	2.67(2)
Bi2(Sm2')—O1×3	2.73(2)	2.690(9)	2.70(1)
Bi2(Sm2')—O2×3	3.26(2)	3.263(18)	3.24(2)
<Bi2(Sm2)—O>₁₀	2.80	2.81	2.81
Ba3—O2×3	2.49(2)	2.544(17)	2.48(2)
Ba3—O1×3	2.57(2)	2.520(18)	2.52(2)
Ba3—O3×3	3.083(1)	3.078(1)	3.069(2)
<Ba3—O>₉	2.71	2.71	2.69
Bi3—O2	2.38(3)	2.329(18)	2.39(2)
Bi3—O2	2.39(2)	2.36(2)	2.46(2)
Bi3—O1	2.44(2)	2.489(19)	2.34(2)
Bi3—O1	2.46(2)	2.508(19)	2.42(2)
Bi3—O3	2.643(4)	2.653(3)	2.71(9)
Bi3—O2	2.82(2)	2.763(16)	2.78(3)
Bi3—O1	2.88(2)	2.911(18)	2.75(2)
Bi3—O3	3.321(6)	3.297(6)	3.22(7)
Bi3—O3	3.325(4)	3.320(6)	3.31(7)
<Bi3—O>₉	2.74	2.74	2.71
O3—Ba1	2.48(5)	2.47(3)	2.35(4)
O3—Ba2	2.52(5)	2.70(3)	2.78(5)
O3—Ba3×3	3.083(1)	3.078(1)	3.069(2)

$\langle O3-Ba \rangle_5$	2.85	2.88	2.86
O3—Bi1	2.11(5)	2.08(3)	2.01(4)
O3—Bi2(Sm2)	2.18(5)	2.19(3)	2.24(2)
O3—Bi3x3	2.643(4)	2.653(3)	2.71(9)
$\langle O3-Bi \rangle_5$	2.44	2.44	2.48
B1—O1x3	1.36(2)	1.338(17)	1.35(2)
$\langle B1-O \rangle_3$	1.36(2)	1.338(17)	1.35(2)
B2—O2x3	1.38(2)	1.396(13)	1.37(1)
$\langle B2-O \rangle_3$	1.38(2)	1.396(13)	1.37(1)

*Данные из работы (Бубнова и др., 2016)

3.2.3 Распределение катионов Sm^{3+} по позициям $M1, M2, M3$

По результатам уточнения кристаллических структур боратов $BaBi_{2-x}Sm_xB_2O_7$ ($x = 0.05, 0.30$), атомы Sm^{3+} замещают Bi^{3+} только в позиции $M2$ (Рисунок 34). Ниже (п. 3.7.2, стр. 103) приводится анализ заселенностей кристаллографических позиций атомами REE^{3+} в кристаллических структурах $BaBi_{2-x}Eu_xB_2O_7$ ($x=0.10, 0.20, 0.40$), $BaBi_{2-x}Sm_xB_2O_7$ ($x=0.05, 0.30$), $BaBi_{2-x}Tb_xB_2O_7$ ($x = 0.10, 0.30, 0.40$).

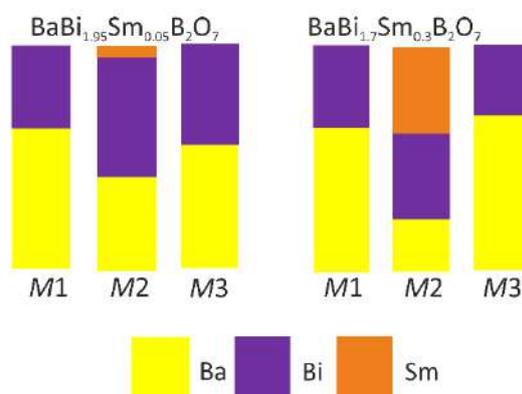


Рисунок 34 – Заселенность (%) катионами позиций в кристаллических структурах боратов $BaBi_{2-x}Sm_xB_2O_7$ ($x = 0.05, 0.30$).

3.2.4 Результаты порошковой терморентгенографии бората $BaBi_{1.7}Sm_{0.3}B_2O_7$

Термическое расширение однофазного бората из серии твердых растворов $BaBi_{2-x}Sm_xB_2O_7$ с максимальным содержанием Sm^{3+} – $BaBi_{1.7}Sm_{0.3}B_2O_7$ исследовано методом высокотемпературной терморентгенографии. На дифрактограммах не наблюдается каких-либо видимых изменений, свидетельствующих о полиморфном переходе или высокотемпературном разложении фазы (Рисунок 35).

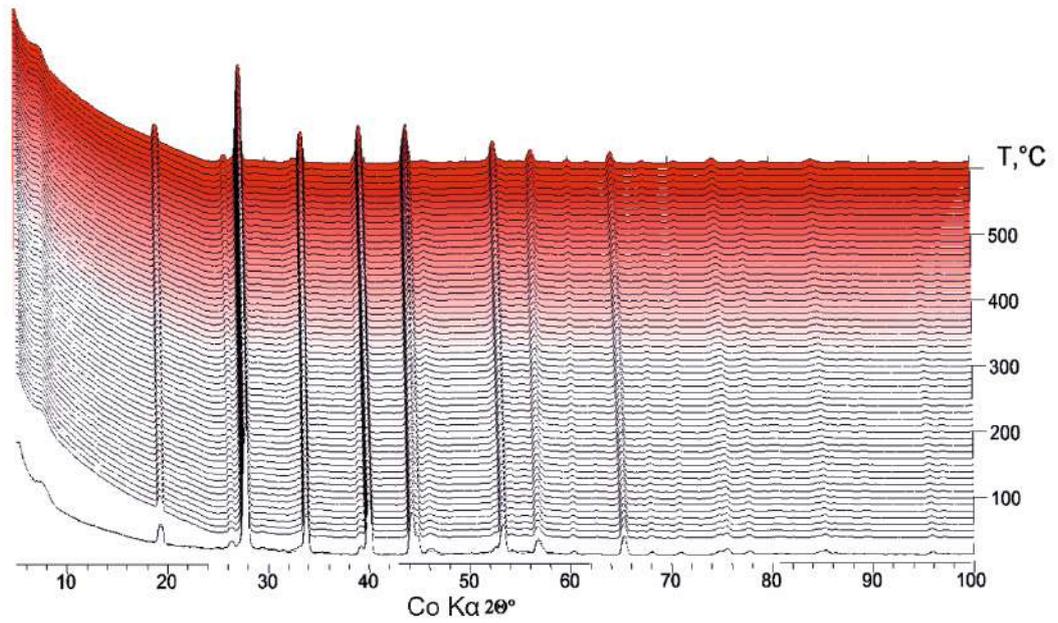


Рисунок 35 – Фрагмент трехмерного изображения дифрактограмм бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ при высоких температурах.

Графики температурной зависимости параметров элементарной ячейки демонстрируют небольшой перегиб при температуре 450 °С (Рисунок 36). Графики зависимостей аппроксимированы полиномами второй степени в двух температурных интервалах. Уравнения аппроксимации приведены в (Таблица 11).

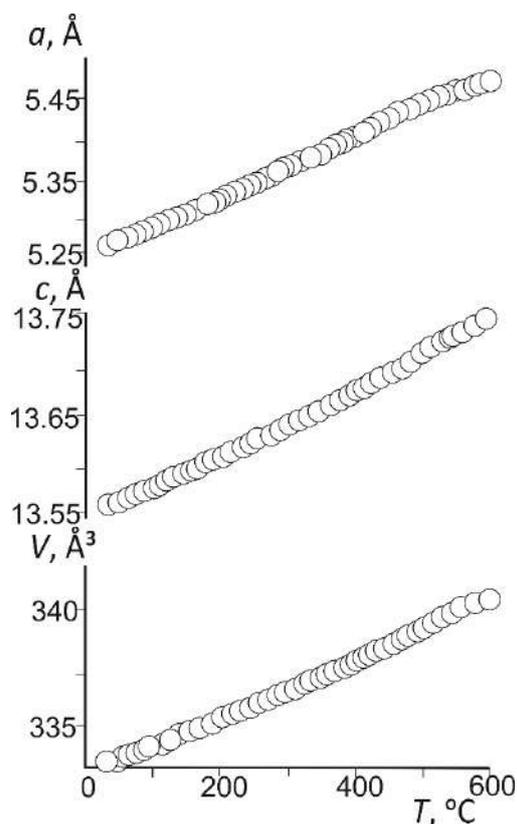


Рисунок 36 – Графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$.

Таблица 11 – Уравнения аппроксимации параметров элементарной ячейки бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ ($a_0 + a_1 \times 10^{-3}t + a_2 \times 10^{-6}t^2$) от температуры

Параметр	Интервал	a_0	a_1	a_2
$a(t)$ (Å)	25–450 °C	5.31642(8)	0.0349(7)	0.010(1)
	450–600°C	5.314(6)	0.060(2)	-0.033(2)
$c(t)$ (Å)	25–450 °C	13.5305(5)	0.280(4)	0.085(9)
	450–600°C	13.64(3)	-0.15(1)	0.52(9)
$V(t)$ (Å ³)	25–450 °C	331.19(1)	11.21(1)	3.50(2)
	450–600°C	333.52(7)	3.8(3)	8.7(2)

Коэффициенты термического расширения рассчитаны в широком интервале температур (Таблица 12), данные сопоставлены с боратом $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016). Коэффициенты термического расширения увеличиваются до достижения температуры 450 °C, соответствующей точке перегиба на графиках температурных зависимостей (Рисунок 36). Расширение максимально вдоль оси c , перпендикулярной предпочтительной ориентировке радикалов VO_3 (ab). Согласно положениям высокотемпературной кристаллохимии боратов с изолированными треугольными радикалами VO_3 (Бубнова, Филатов, 2008), термическое расширение максимально вдоль

оси, перпендикулярной предпочтительной ориентировке борокислородных радикалов. Фигуры тензора термического расширения бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ в сопоставлении с кристаллической структурой представлены на (Рисунок 37).

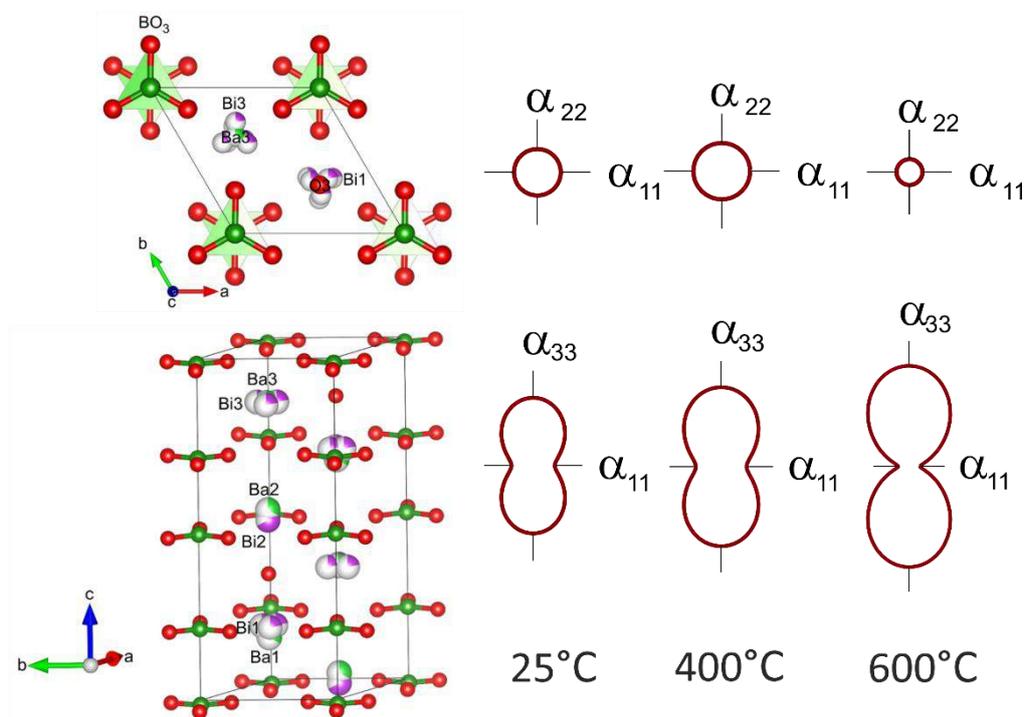


Рисунок 37 – Кристаллическая структура бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ в сопоставлении с фигурами тензора термического расширения при различных температурах.

Бораты $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016) имеют сходный характер термического расширения: оно максимально вдоль оси c , а коэффициенты термического расширения сопоставимы до температуры $450\text{ }^\circ\text{C}$. Поскольку в $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ наблюдается перегиб на температурной зависимости параметров, при температурах выше $450\text{ }^\circ\text{C}$ параметры элементарной ячейки начинают уменьшаться. Наличие перегиба на графиках у бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ и отсутствие у $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ позволяет предположить, что наблюдаемое явление происходит вследствие перераспределения катионов по позициям, которое происходит при частичном замещении атомов Bi на Sm .

Таблица 12 – Коэффициенты термического расширения боратов $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016) при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$			$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$		
	$\alpha_a = \alpha_b$ ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	α_c	α_V	$\alpha_a = \alpha_b$ ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	α_c	α_V
25	6.7(1)	21.0(3)	34.4(4)	5.6	20	31
200	7.32(4)	23.14(9)	38.18(8)	6.3	23	36
325	7.79(5)	24.63(2)	40.22(1)	6.9	27	41
400	8.08(9)	25.5(2)	42.4(3)	7.2	28	43
500	4.9(3)	30.0(3)	36.8(5)	7.7	31	46
600	3.7(6)	34.5(1)	41.8(1)	8.1	33	49

3.2.5 Результаты комплексного термического анализа (ДСК) бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$

Проведен комплексный термический анализ бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$. Потери массы по данным ТГ не наблюдаются. Борат исследовали в режиме нагревания с последующим охлаждением со скоростью $20 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$. На кривых ДСК (Рисунок 38) наблюдаются эффекты плавления при нагревании и кристаллизации при охлаждении. Данные, полученные в настоящей работе, сопоставлены с литературными данными для стеклокерамики $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016). Температуры начала и максимума эффектов при нагревании и охлаждении, определенные по изменению первой производной, представлены в (Таблица 13). По данным (Егорышева и др., 2010), близкий по кристаллическому строению Sr-содержащий аналог $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ может разложиться при плавлении на SrB_2O_4 и $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{расплав}$. Поскольку изучаемый борат содержит еще один компонент, то при плавлении он может разложиться на BaB_2O_4 и $(\text{Bi,Sm})_2\text{O}_3 + \text{расплав}$. Кривые ДСК подтверждают это предположение: при температуре $635 \text{ } ^\circ\text{C}$ наблюдается пик, который может быть отнесен к началу плавления бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ с разложением на фазы BaB_2O_4 и $(\text{Bi,Sm})_2\text{O}_3 + \text{расплав}$. При температуре $727 \text{ } ^\circ\text{C}$ наблюдается пик, относящийся к плавлению фазы BaB_2O_4 с образованием $(\text{Bi,Sm})_2\text{O}_3 + \text{расплав}$. При температуре $829 \text{ } ^\circ\text{C}$ происходит плавление $(\text{Bi,Sm})_2\text{O}_3$ с образованием расплава. При охлаждении до температуры $660 \text{ } ^\circ\text{C}$ начинается кристаллизация из расплава. В сопоставлении со стеклокерамикой $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ можно сделать вывод о том, что активация кристаллической матрицы ионами Sm^{3+} приводит к повышению температуры кристаллизации из расплава от 540 до $660 \text{ } ^\circ\text{C}$ и незначительному повышению температуры плавления от 630 до $635 \text{ } ^\circ\text{C}$.

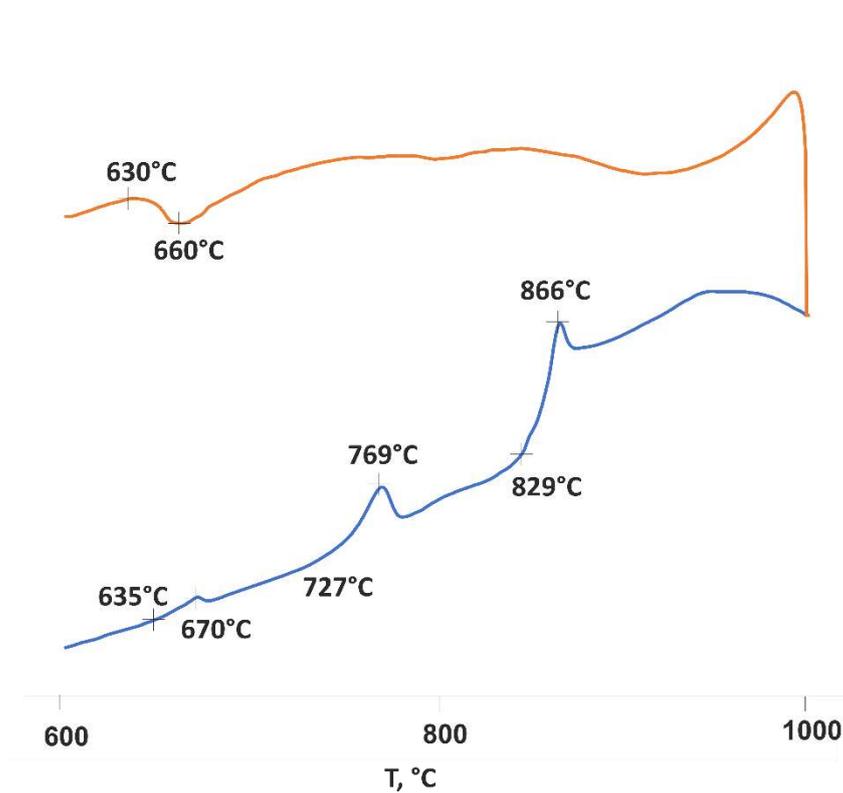


Рисунок 38 – Кривые ДСК для бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$: нагревание (синяя) и охлаждение (оранжевая).

Таблица 13 – Температура плавления бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ по данным ДСК при нагревании и температура кристаллизации из расплава при охлаждении

$\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$						$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$					
Плавление при нагревании, °С						Кристаллизация при охлаждении, °С		Плавление при нагревании, °С		Кристаллизация при охлаждении, °С	
$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{макс}}$
635	670	727	769	829	866	660	630	630	677	540	560

3.2.6 Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$

Представлены спектры возбуждения люминесценции боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ на длине волны 601 нм. На спектрах наблюдаются узкие полосы, соответствующие переходам ионов самария из основного в возбужденное состояния (Рисунок 39а). Узкие полосы на спектрах люминесценции (Рисунок 39б) соответствуют излучательным

переходам ионов Sm^{3+} . Увеличение содержания ионов Sm^{3+} в твердом растворе приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Спектры неомогенных образцов $x = 0.4$, 0.5 демонстрируют самую низкую интенсивность излучения.

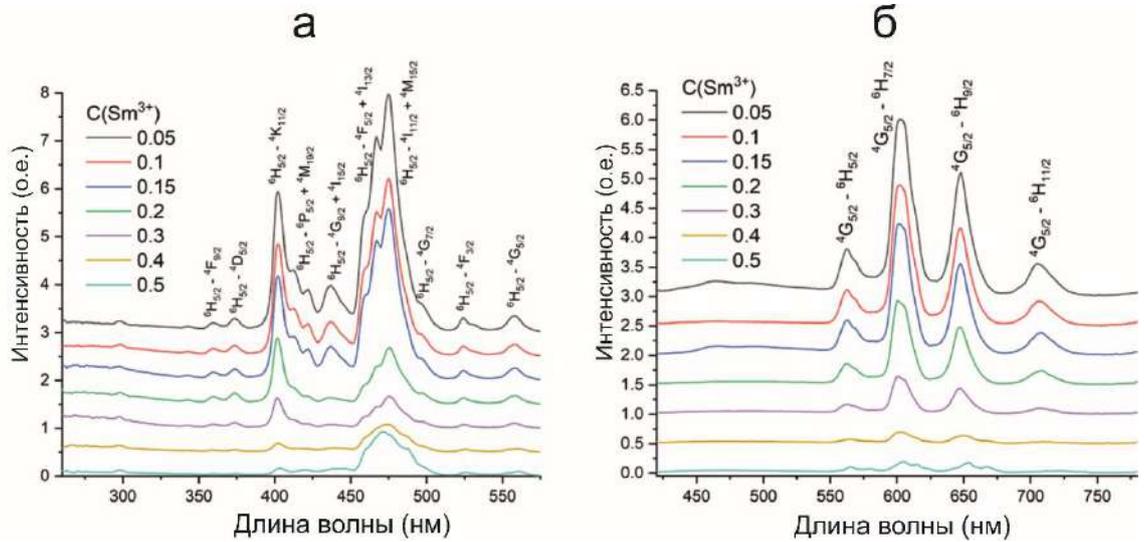


Рисунок 39 – Спектры: возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 601$ нм (а); люминесценции при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 402$ нм (б) концентрационной серии $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$.

Ниже представлена концентрационная зависимость интегральной интенсивности люминесценции на длине волны 601 нм (Рисунок 40а). Установлено, что оптимальная концентрация ионов Sm^{3+} в твердых растворах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ составляет $x = 0.05$. Дальнейшее увеличение содержания самария приводит к концентрационному тушению люминесценции.

Время жизни люминесценции для уровня ${}^4\text{G}_{5/2}$ Sm^{3+} максимально при $x = 0.05$ и составляет 0.8 ± 0.1 мс (Рисунок 40б). Люминофор может являться перспективным красноизлучающим материалом при со-активации кристаллической матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ совместно ионами Sm^{3+} и Eu^{3+} (см. п. 1.7.4, стр. 37).

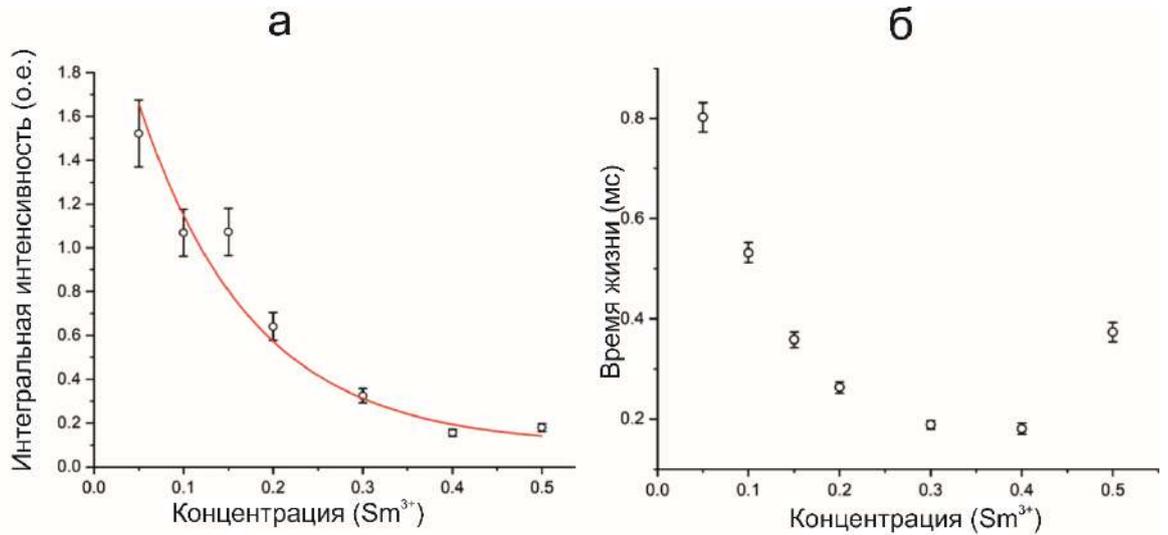


Рисунок 40 – Концентрационная зависимость интегральной интенсивности люминесценции перехода ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{5/2}$ в $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ (а); Концентрационная зависимость времени жизни люминесценции уровня ${}^4G_{5/2}$ (б).

3.3 Бораты $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4, 0.45$)

Из анализа интенсивности люминесценции боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ (см. п. 3.2.6, стр. 81) и $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ (см. п. 3.1.5, стр. 69) и исходя из данных (Wu et al., 2017), оптимальные концентрации ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} составляют $x = 0.05$ и $x = 0.4$ соответственно. Таким образом, оптимальным составом для со-активации может являться: $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4, 0.45; y = 0.05$).

3.3.1 Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов

$\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$

Анализ дифрактограмм боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4, 0.45$) показывает, что образцы концентраций $x = 0.35, 0.4$ содержат небольшое количество (3% по данным, полученным методом Ритвельда) примесной фазы Eu_2O_3 ($C2/m$). Дальнейшее повышение концентрации в твердом растворе ионов Eu^{3+} приводит к увеличению интенсивности пиков примесной фазы Eu_2O_3 ($C2/m$) и возникновению третьей фазы – BaBiVO_4 ($Pnma$). На (Рисунок 41) представлены дифрактограммы боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4$), содержащие 97% основной фазы.

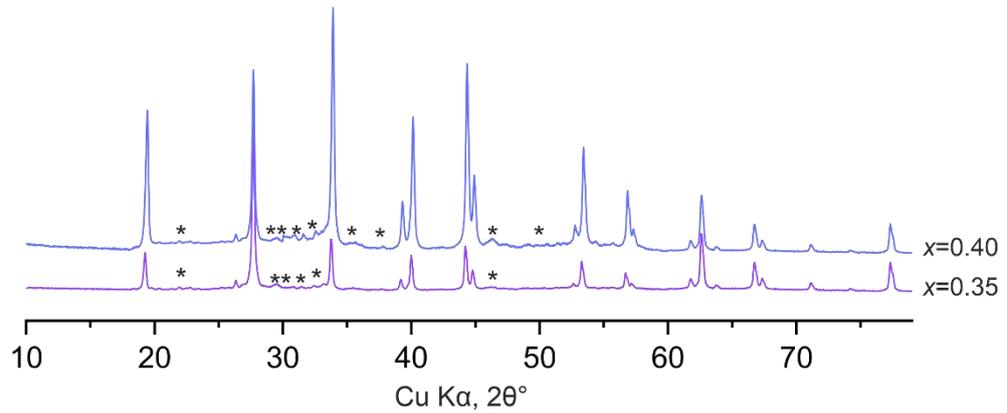


Рисунок 41 – Дифрактограммы боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$. Звездочками отмечена примесная фаза Eu_2O_3 ($C2/m$), содержание которой оценивается в 5%.

По порошковым данным методом Ритвельда рассчитаны параметры элементарной ячейки боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ (Таблица 14). Параметры уменьшаются при повышении концентрации в твердых растворах ионов Eu^{3+} , поскольку ионный радиус $^{[8]}\text{Eu}^{3+}$ (1.206 Å) меньше, чем $^{[8]}\text{Bi}^{3+}$ (1.31 Å) (Shannon, 1976), а параметры в образце с концентрацией $x = 0.45$ резко увеличиваются, что может свидетельствовать о пределе изоморфной емкости твердого раствора.

Таблица 14 – Параметры элементарной ячейки боратов $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$

Состав	a , Å	b , Å	V , Å ³
$x = 0$ (Шаблинский et al. 2012)	5.3378(8)	13.583(2)	335.15(9)
$x = 0.35$	5.3094(6)	13.519(2)	330.04(1)
$x = 0.40$	5.3051(6)	13.507(2)	329.23(1)
$x = 0.45$	5.3107(6)	13.519(2)	330.21(8)

3.3.2 Результаты люминесцентной спектроскопии боратов

$\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$

На спектрах возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ обнаружены широкие полосы в области 300—350 нм (Рисунок 42а), соответствующие межзонному переходу кристаллической матрицы. Узкие полосы в спектральной области 350—600 нм соответствуют переходам ионов европия и самария из основного в возбужденное состояния.

В спектрах люминесценции при возбуждении на длине волны 401 нм для Sm^{3+} и 392 нм для Eu^{3+} наблюдаются узкие полосы (Рисунок 42б), относящиеся к излучательным переходам ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} . Интенсивность излучения полос в спектральной области 300—350 нм для состава $x = 0.40$ значительно ниже по сравнению с $x = 0.35$, что может быть связано с приближением к области несмесимости твердых растворов, которая для боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ была выделена в области ($x = 0.40-0.50$). В борате концентрации $x = 0.40$ не наблюдается переход ${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{H}_{5/2}$ в области 550 нм, который присутствует у образца $x = 0.35$ (Рисунок 42б, в круге). Это также может быть связано с приближением к области несмесимости твердого раствора.

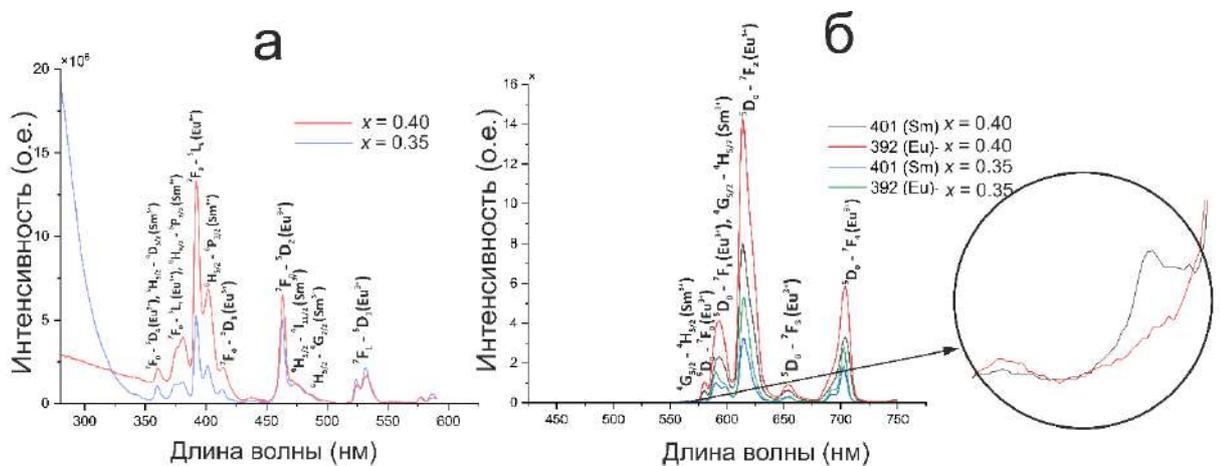


Рисунок 42 – Спектры: возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм (а); люминесценции при возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 392$ (Eu^{3+}), 401 (Sm^{3+}) нм) (б) концентрационной серии $\text{BaVi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$.

3.4 Бораты $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$)

Поскольку в концентрационной серии $\text{BaVi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ наблюдались излучательные переходы Sm^{3+} низкой интенсивности, получена серия твердых растворов $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) с переменной концентрацией ионов самария с целью достижения эффективного переноса энергии от самария к европию.

3.4.1 Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов



По результатам порошковой рентгеновской дифракции, бораты $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) гомогенны. Дальнейшее вхождение в кристаллическую структуру ионов Sm^{3+} приводит к возникновению примесной фазы Sm_2O_3 ($C2/m$). Ниже (Рисунок 43) представлены дифрактограммы гомогенных боратов $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$).

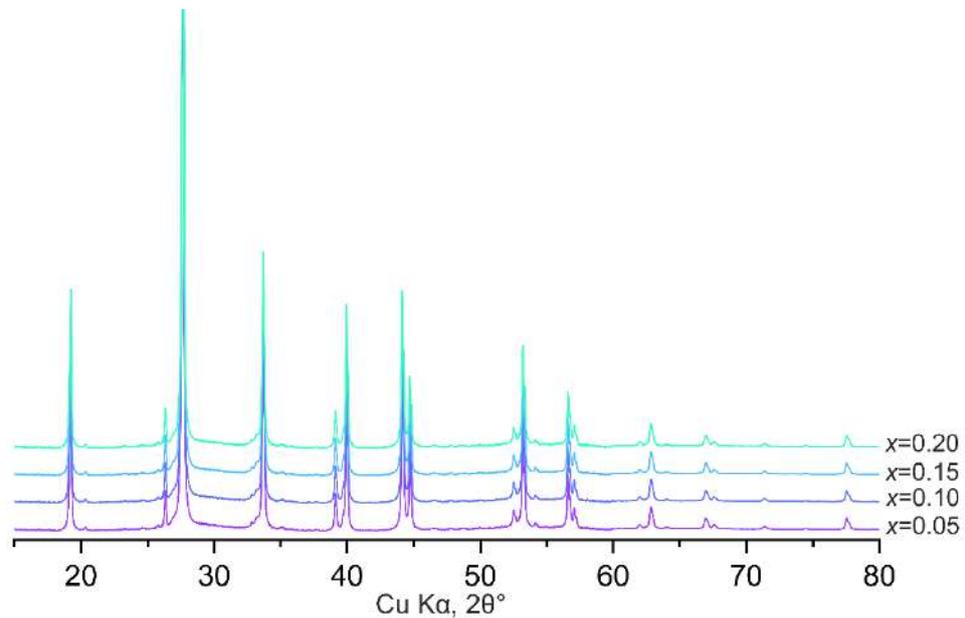


Рисунок 43 – Дифрактограммы боратов $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$.

Построены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от концентрации Eu^{3+} и Sm^{3+} (Рисунок 44). Из анализа графиков концентрационных зависимостей параметров можно установить области существования непрерывных твердых растворов (см. 3.7.1, стр. 101).

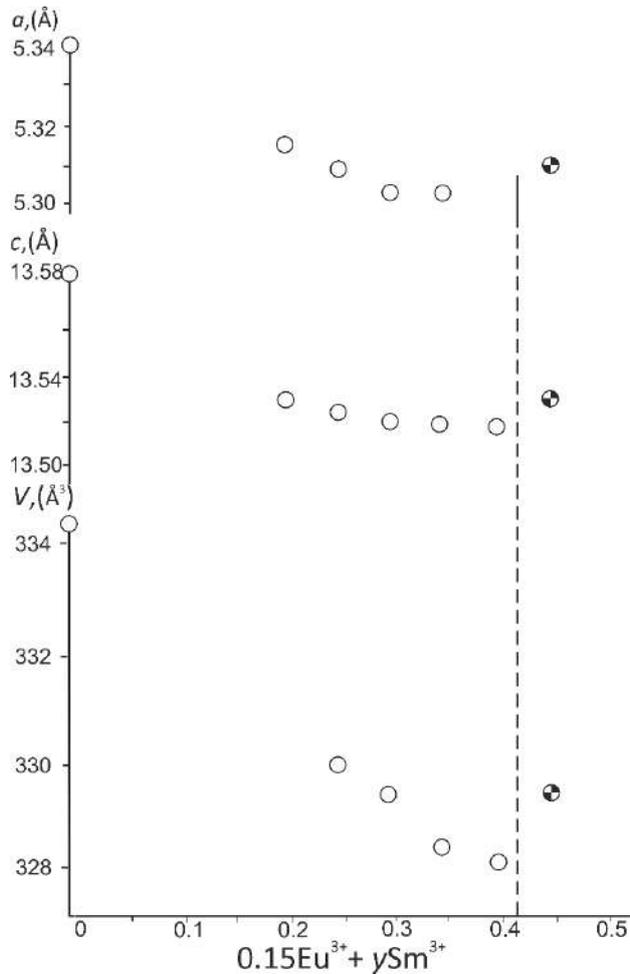


Рисунок 44 – Графики зависимостей параметров элементарной ячейки боратов $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ от содержания Sm^{3+} . Черно-белым цветом отмечены точки, соответствующие неомогенному образцу ($x = 0.30$).

3.4.2 Результаты люминесцентной спектроскопии боратов

$\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$

Получены спектры возбуждения люминесценции боратов $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ на длине волны 614 нм (Рисунок 45а). Возбуждение в спектральной области 300—350 нм связано с межзонным переходом кристаллической матрицы. Узкие полосы в спектральной области 350—550 нм относятся к переходам ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} из основного состояния в возбужденное. На (Рисунок 45б) представлены спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 295 нм. Широкие полосы в спектральной области 300—400 нм соответствуют собственному излучению кристаллической матрицы, а узкие полосы в спектральной области 450—750 нм относятся к излучательным переходам ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} . Полосы, соответствующие

переходам самария, меньшей интенсивности, чем полосы Eu^{3+} , однако их интенсивность увеличилась по сравнению с концентрационной серией $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$.

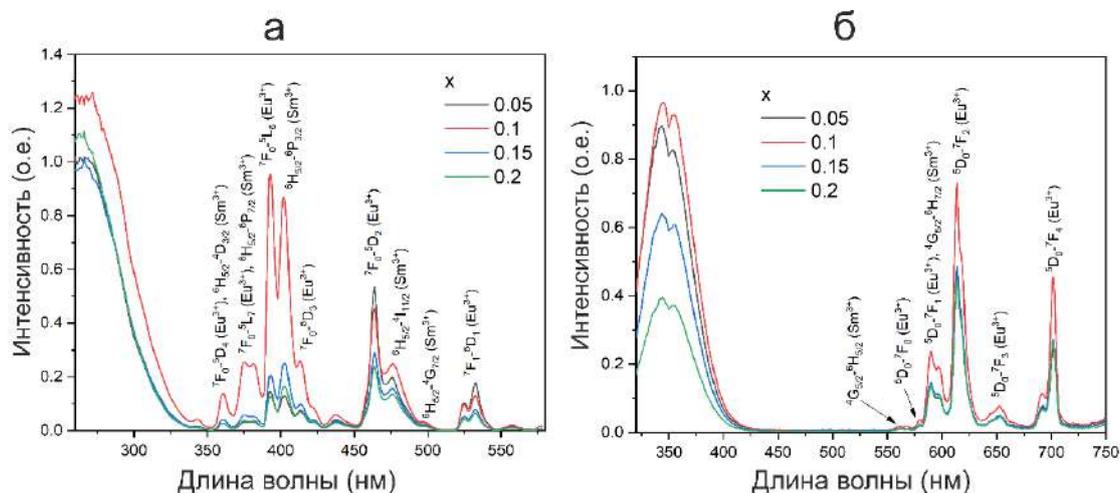


Рисунок 45 – Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 614$ нм (а) и люминесценции при возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 295$ (Eu^{3+}) нм) (б) концентрационной серии $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$.

Оптимальная концентрация ионов Sm^{3+} составляет $x = 0.1$ (Рисунок 46а). Со-активация кристаллической матрицы по формуле $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ позволила повысить оптимальную концентрацию ионов Sm^{3+} от $x = 0.05$ в $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ (см. п. 3.2.6, стр. 81). Повышение оптимальной концентрации можно объяснить обменным взаимодействием. Наиболее эффективная передача энергии в люминофорах посредством обменных механизмов достигается, когда угол химической связи $M-O-M$ составляет 180° , обеспечивая максимальное перекрытие атомных орбиталей. Аналогичный механизм передачи энергии наблюдался в люминофоре $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ от $[\text{VO}_4]^{3-}$ к иону Eu^{3+} , угол $V-O-Eu$ составляет 170° (West, 1984). В концентрационной серии $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ атомы Eu^{3+} заселяют позицию $M1$ (подпозиция $M1'$) при $x = 0.1-0.3$, в боратах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ атомы Sm^{3+} заселяют только позицию $M2$ (подпозиция $M2'$). На основании этого анализа можно предположить, что в боратах $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ атомы Eu^{3+} также заселяют позицию $M1'$, а $\text{Sm}^{3+} - M2'$. Средние углы между $M1'-O-M1'$, $M2'-O-M2'$, $M3'-O-M3'$, $M1'-O-M2'$, $M1'-O-M3'$, $M2'-O-M3'$ составляют 164.8° , 162.8° , 127.2° , 171.3° , 102.9° , 105.2° , 106.3° соответственно. Следовательно, наиболее эффективная передача энергии происходит между $M1'-O-M2'$ (171.3°), куда и входят в наибольшем количестве редкоземельные элементы в сериях твердых растворов $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$.

Время жизни люминесценции уменьшается с повышением концентрации Sm^{3+} (Рисунок 46б).

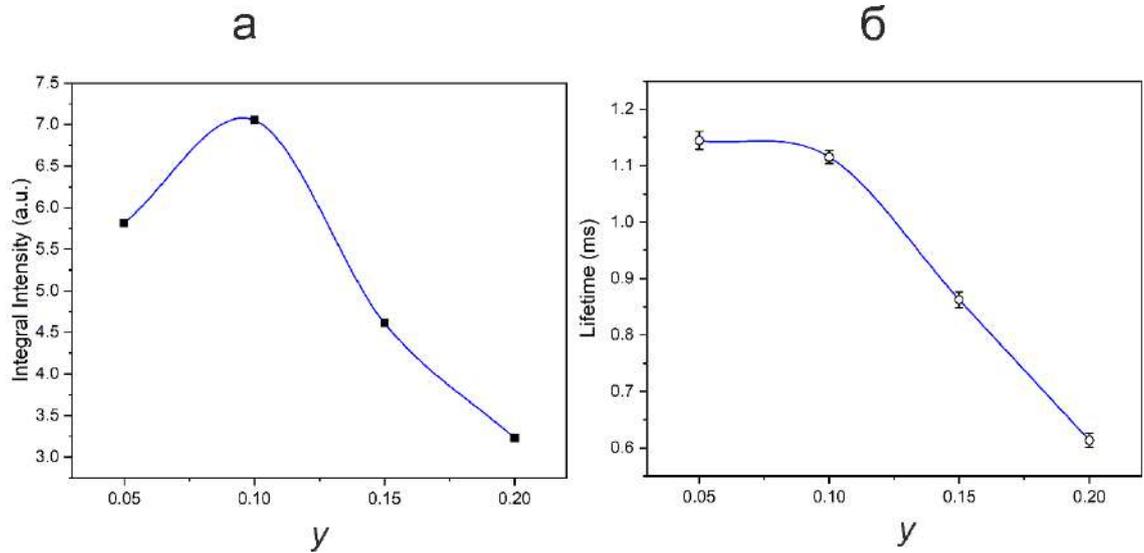


Рисунок 46 – Концентрационная зависимость интегральной интенсивности люминесценции (а); Концентрационная зависимость времени жизни люминесценции (б) фотолуминофоров $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$.

В фотолуминофорах $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ повышение концентрации ионов Eu^{3+} приводит к изменению цвета от красно-оранжевого к красному (Рисунок 47, Таблица 15).

Таблица 15 – Координаты цветности CIE (CIE 1931) фотолуминофоров



$C(\text{Eu}^{3+})$	x	y
0.05	0.58333	0.33918
0.1	0.60429	0.34469
0.15	0.60156	0.34502
0.2	0.61377	0.34681

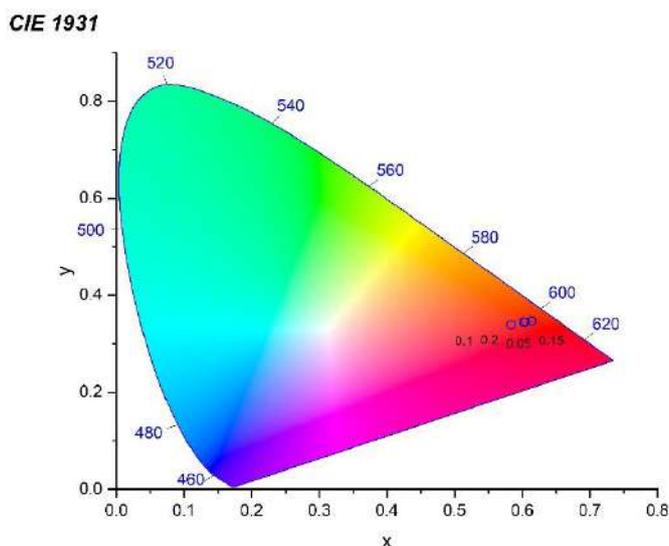


Рисунок 47 – Координаты цветности CIE (CIE 1931) фотолуминофоров $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$.

3.5 Бораты $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

С целью получения перспективных матриц для светодиодов белого свечения получены зеленоизлучающие фотолуминофоры $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, изучена их кристаллическая структура и люминесцентные свойства.

3.5.1 Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$

На (Рисунок 48) представлены дифрактограммы боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05—0.4$). Бораты $x = 0.05—0.3$ гомогенны. В $\text{BaVi}_{1.6}\text{Tb}_{0.4}\text{B}_2\text{O}_7$ наблюдается небольшое количество примесной фазы $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-}C2/m$ (2% по данным метода Ритвельда). Дальнейшее повышение содержания ионов Tb^{3+} в борате $\text{BaVi}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$ приводит к росту интенсивности примесной фазы $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-}C2/m$ (10 % по Ритвельду).

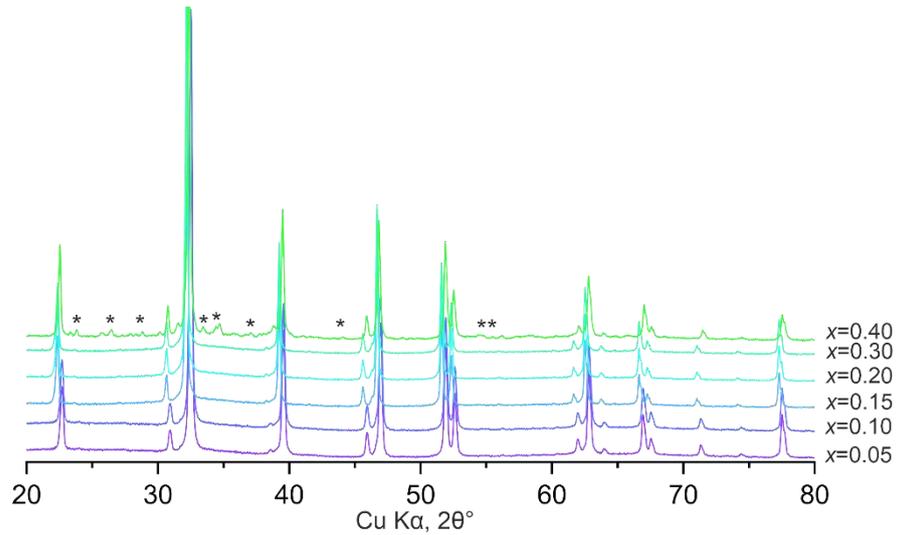


Рисунок 48 – Дифрактограммы боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$. Звездочками отмечена примесная фаза $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-}C2/m$.

На (Рисунок 49) представлены графики концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки. В разделе 3.7.1 (стр. 101) приводится анализ графиков зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации REE^{3+} , а также описываются области существования непрерывных твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{REE}_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$).

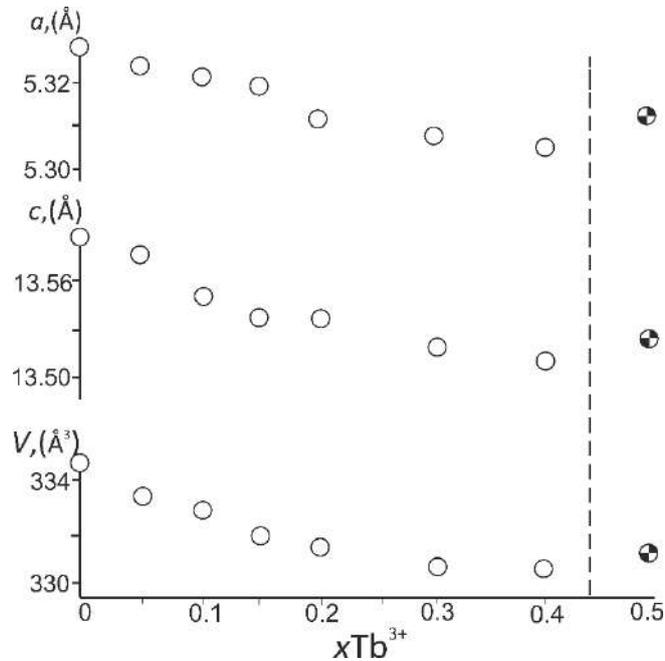


Рисунок 49 – Графики зависимостей параметров элементарной ячейки от содержания Tb^{3+} в боратах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$.

3.5.2 Результаты уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.3, 0.4$)

Бораты $(\text{Bi},\text{Ba})(\text{Bi},\text{Ba})(\text{Tb},\text{Bi},\text{Ba})\text{V}_2\text{O}_7$ также кристаллизуются в структурном типе $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($P6_3$, $a = 5.3378(8)$, $c = 13.583(2)$ Å, $V = \text{Å}^3$, $Z = 2$) (Бубнова и др., 2016). Уточненные по монокристалльным данным формулы кристаллических структур $\text{Ba}_{0.99}\text{Vi}_{1.90}\text{Tb}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{1.00}\text{Vi}_{1.71}\text{Tb}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ba}_{1.02}\text{Vi}_{1.60}\text{Tb}_{0.38}\text{V}_2\text{O}_7$ близки к формулам исходной шихты $\text{BaVi}_{1.90}\text{Tb}_{0.10}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.70}\text{Tb}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.60}\text{Tb}_{0.40}\text{V}_2\text{O}_7$. Ниже представлены кристаллографические данные, условия эксперимента и параметры уточнения кристаллических структур (Таблица 16). Координаты атомов, анизотропные и эквивалентные параметры атомных смещений представлены в (Таблица А 5, стр. 155, Таблица А 6, стр. 156), длины связей – в (Таблица 17). Активация кристаллической матрицы атомами Tb^{3+} приводит к повышению упорядочения твердых растворов – $(\text{Bi},\text{Ba})(\text{Bi},\text{Ba})(\text{Tb},\text{Bi},\text{Ba})\text{V}_2\text{O}_7$, отличающегося характером заселенности позиции: из-за меньшего размера атомов Tb^{3+} и объема полиэдра $M3\text{O}_9$ позиция $M3$ в большей степени заселяется этими атомами, тогда как в твердых растворах $(\text{Bi},\text{Ba},\text{Eu})(\text{Bi},\text{Ba},\text{Eu})(\text{Bi},\text{Ba})\text{V}_2\text{O}_7$ и $(\text{Bi},\text{Ba})(\text{Bi},\text{Ba},\text{Sm})(\text{Bi},\text{Ba})\text{V}_2\text{O}_7$ все позиции в большей степени заселяются атомами Bi .

Кристаллическая структура данного структурного типа подробно описана выше (см. п. 3.1.2, стр. 63).

Таблица 16 – Кристаллографические данные, условия эксперимента и параметры уточнения кристаллических структур боратов $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7^*$, $\text{BaVi}_{1.90}\text{Tb}_{0.10}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.70}\text{Tb}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaVi}_{1.60}\text{Tb}_{0.40}\text{V}_2\text{O}_7$

Стехиометрическая формула	$\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{BaVi}_{1.90}\text{Tb}_{0.10}\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{BaVi}_{1.70}\text{Tb}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{BaVi}_{1.60}\text{Tb}_{0.40}\text{V}_2\text{O}_7$
Уточненная формула	$\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{Ba}_{0.99}\text{Vi}_{1.90}\text{Tb}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{Ba}_{1.00}\text{Vi}_{1.71}\text{Tb}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{Ba}_{1.02}\text{Vi}_{1.60}\text{Tb}_{0.38}\text{V}_2\text{O}_7$
Сингония, пространственная группа	Гексагональная, $P6_3$			
Температура (К)	293			
a (Å)	5.3378(8)	5.3291(8)	5.3106(8)	5.3143(8)
c (Å)	13.583(2)	13.558(2)	13.520(2)	13.548(2)
V (Å ³)	335.15(9)	333.45(9)	330.22(9)	331.36(9)
Z	2			
Излучение	Mo K α			
μ (мм ⁻¹)	58.18	56.87	54.69	52.41
Размер кристалла (мм)	0.04×0.04×0.03	0.04×0.05×0.1	0.03×0.04×0.07	0.04×0.04×0.09

Дифрактометр Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексы [$I > 3\sigma(I)$]	Rigaku XtaLab Synergy-S			
	1872/398/26 1	3970/789/412	3780/775/371	3611/761/462
R_{int}	0.031	0.041	0.043	0.036
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.593	0.774	0.768	0.775
	Уточнение			
R (obs), wR (obs), S	0.026, 0.056, 1.04	0.052, 0.068, 2.01	0.044, 0.060, 1.68	0.056, 0.076, 2.86
Количество рефлексов	398	789	775	761
Количество параметров	57	42	42	42

*Данные из работы (Бубнова и др., 2016)

Таблица 17 – Длины связей (\AA) боратов $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7^*$, $\text{BaBi}_{1.90}\text{Tb}_{0.10}\text{B}_2\text{O}_7$,
 $\text{BaBi}_{1.70}\text{Tb}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.60}\text{Tb}_{0.40}\text{B}_2\text{O}_7$

Длина связи/ x	0	0.10	0.30	0.40
Ba1—O3	2.48(5)	2.46(3)	2.37(3)	2.44(2)
Ba1—O2×3	2.71(3)	2.740(15)	2.705(9)	2.733(13)
Ba1—O2×3	2.79(3)	2.761(19)	2.743(9)	2.784(13)
Ba1—O1×3	2.98(2)	2.945(19)	3.066(16)	2.939(18)
<Ba1—O>₁₀	2.79	2.78	2.79	2.78
Bi1—O3	2.11(5)	2.08(3)	2.00(3)	2.03(2)
Bi1—O2	2.37(2)	2.418(13)	2.413(16)	2.437(16)
Bi1—O2	2.45(3)	2.448(17)	2.454(16)	2.486(17)
Bi1—O2	2.65(4)	2.68(2)	2.646(13)	2.645(15)
Bi1—O2	2.72(4)	2.69(2)	2.684(13)	2.704(14)
Bi1—O2	2.96(3)	2.944(16)	2.906(16)	2.894(17)
Bi1—O2	3.03(2)	2.972(13)	2.947(16)	2.944(17)
Bi1—O1	3.24(2)	3.21(2)	3.337(17)	3.239(18)
Bi1—O1	3.25(2)	3.22(2)	3.341(17)	3.242(18)
Bi1—O1	3.51(2)	3.451(18)	3.552(17)	3.446(18)
<Bi1—O>₁₀	2.83	2.81	2.83	2.81
Ba2—O3	2.52(5)	2.65(3)	2.64(3)	2.63(3)
Ba2—O1×3	2.72(2)	2.765 (14)	2.758(14)	2.746(9)
Ba2—O1×3	2.79(2)	2.769 (14)	2.799(9)	2.756(9)
Ba2—O2×3	2.98(2)	2.881(16)	2.885(16)	2.961(15)
<Ba2—O>₁₀	2.80	2.79	2.80	2.80
Bi2—O3	2.18(5)	2.16(3)	2.18(3)	2.18(2)
Bi2—O1×3	2.66(2)	2.679(8)	2.661(8)	2.669(8)
Bi2—O1×3	2.73(2)	2.683(8)	2.703(8)	2.679(8)
Bi2—O2×3	3.26(2)	3.296(16)	3.273(16)	3.340(14)

<Bi2—O>₁₀	2.81	2.81	2.81	2.82
Ba3—O2×3	2.49(2)	2.495(18)	2.699(17)	2.594(15)
Ba3—O1×3	2.57(2)	2.567(16)	2.290(18)	2.423(17)
Ba3—O3×3	3.083(1)	3.0795(19)	3.082(4)	3.077(2)
<Ba3—O>₉	2.71	2.71	2.69	2.70
Bi3(Tb3)—O1	2.44(2)	2.522(19)	2.389(16)	2.462(17)
Bi3(Tb3)—O1	2.46(2)	2.526(19)	2.396(15)	2.473(17)
Bi3(Tb3)—O2	2.38(3)	2.326(19)	2.398(15)	2.361(14)
Bi3(Tb3)—O2	2.39(2)	2.333(16)	2.400(14)	2.355(14)
Bi3(Tb3)—O3	2.643(4)	2.685(2)	2.745(8)	2.728(9)
Bi3(Tb3)—O1	2.88(2)	2.899(17)	2.715(16)	2.800(17)
Bi3(Tb3)—O2	2.82(2)	2.725(14)	2.719(14)	2.703(14)
Bi3(Tb3)—O3	3.321(6)	3.289(6)	3.238(6)	3.244(7)
Bi3(Tb3)—O3	3.325(4)	3.293(6)	3.240(6)	3.260(7)
<Bi3(Tb3)—O>₉	2.74	2.73	2.69	2.71
O3—Ba1	2.48(5)	2.46(3)	2.37(3)	2.44(2)
O3—Ba2	2.52(5)	2.65(3)	2.64(3)	2.63(3)
O3—Ba3×3	3.083(1)	3.0795(19)	3.082(4)	3.077(2)
<O3—Ba>₅	2.85	2.87	2.85	2.86
O3—Bi1	2.11(5)	2.08(3)	2.00(3)	2.03(2)
O3—Bi2	2.18(5)	2.16(3)	2.18(3)	2.18(2)
O3—Bi3(Tb3) _{x3}	2.643(4)	2.685(2)	2.745(8)	2.728(9)
<O3—Bi>₅	2.45	2.46	2.48	2.48
B1—O1×3	1.36(2)	1.375(16)	1.37(1)	1.38(2)
<B1—O>₃	1.36(2)	1.375(16)	1.37(1)	1.38(2)
B2—O2×3	1.38(2)	1.386(11)	1.37(3)	1.37(1)
<B2—O>₃	1.38(2)	1.386(11)	1.37(3)	1.37(1)

*Данные из работы (Бубнова и др., 2016)

3.5.3 Распределение катионов Tb³⁺ по позициям M1, M2, M3

В кристаллических структурах BaBi_{2-x}Tb_xB₂O₇ ($x = 0.10, 0.30, 0.40$) атомы Tb³⁺ заселяют только позицию M3 (Рисунок 50). Сравнение заселенностей кристаллографических позиций изучаемых боратов представлено ниже (см. п. 3.7.2, стр. 103).

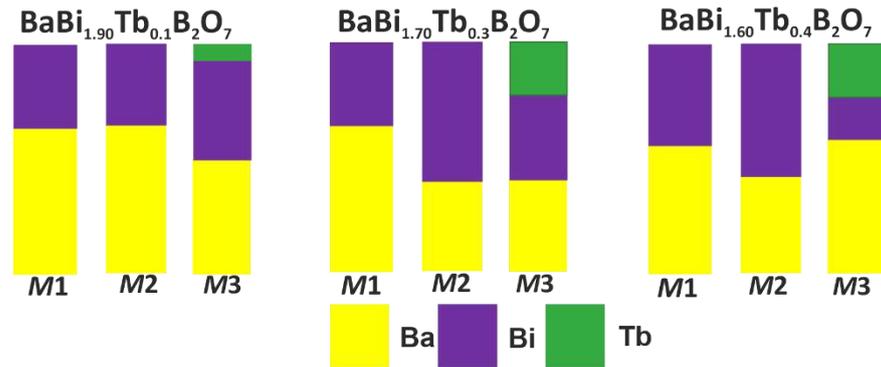


Рисунок 50 – Заселенность (%) катионами позиций в кристаллических структурах боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.30, 0.40$).

3.5.4 Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$

На спектрах возбуждения люминесценции на длине волны 545 нм концентрационной серии $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ наблюдаются узкие полосы (Рисунок 51а), относящиеся к переходам ионов Tb^{3+} из основного состояния в возбужденное. Ниже представлены спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 480 нм (Рисунок 51б). Все узкие полосы на спектрах соответствуют излучательным переходам ионов Tb^{3+} .

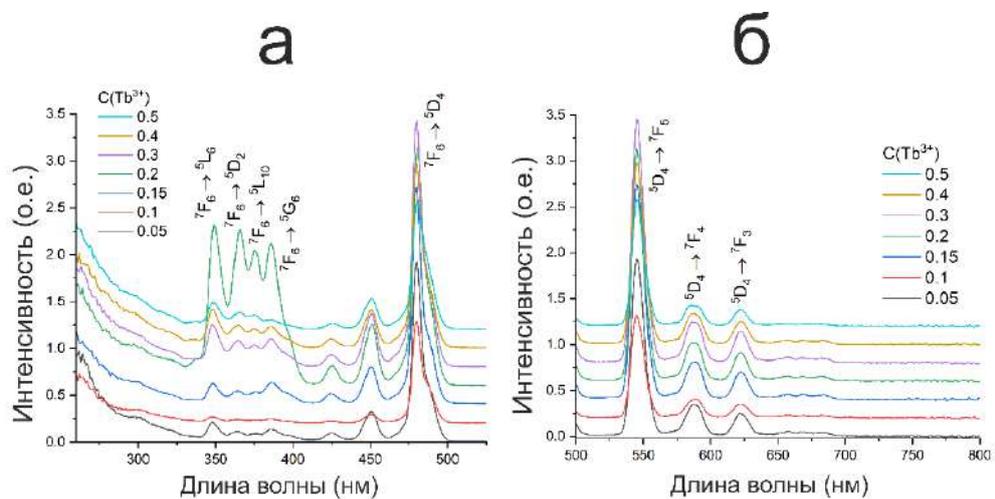


Рисунок 51 – Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{em} = 545$ нм (а) и люминесценции при возбуждении $\lambda_{ex} = 480$ нм (б) концентрационной серии $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$.

Оптимальная концентрация ионов Tb^{3+} в твердом растворе $BaVi_{2-x}Tb_xB_2O_7$, составляет $x = 0.3$ (Рисунок 52). Люминофоры $BaVi_{2-x}Tb_xB_2O_7$ излучают в зеленой области спектра (Рисунок 53, Таблица 18).

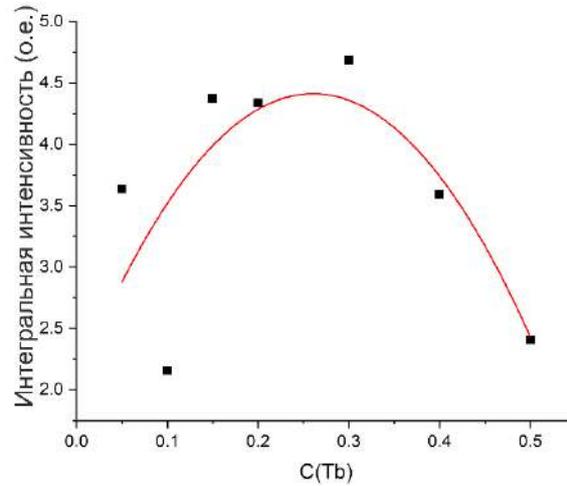


Рисунок 52 – Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции боратов $BaVi_{2-x}Tb_xB_2O_7$.

Таблица 18 – Координаты цветности CIE (CIE 1931) концентрационной серии $BaVi_{2-x}Tb_xB_2O_7$.

$C(Eu^{3+})$	x	y
0.05	0.37451	0.61584
0.1	0.37725	0.6135
0.15	0.37221	0.61805
0.2	0.37264	0.61786
0.3	0.37413	0.61649
0.4	0.37386	0.61645
0.5	0.37583	0.61452

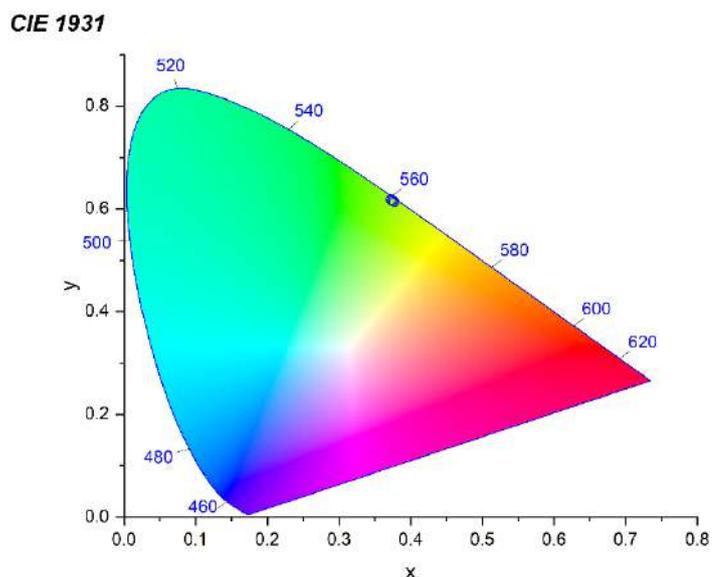


Рисунок 53 – Координаты цветности CIE (CIE 1931) концентрационной серии $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{V}_2\text{O}_7$.

3.6 Бораты $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

Поскольку бораты $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ являются перспективными настраиваемыми люминофорами, излучающими в красной спектральной области, а бораты $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{V}_2\text{O}_7$ – зеленоизлучающими люминофорами, высказано предположение о возможности создания на их основе перспективных матриц для светодиодов белого свечения при добавлении в матрицу также синеизлучающего иона редкоземельного элемента. Из литературных данных известно, что борат $\text{CaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7: \text{Tm}^{3+}$ (Li et al., 2016c) представляет собой перспективный синеизлучающий люминофор с высокой термической стабильностью (см. п. 1.7.4, стр. 37), можно сделать вывод о том, что его присутствие в кристаллической матрице $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ позволит получить необходимый синий цвет для применения в w-LED. Так как бораты $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ способны менять цвет в зависимости от концентрации ионов Eu^{3+} , принято решение получить твердые растворы $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) с переменной концентрацией ионов европия с целью дальнейшего настраивания цвета в светодиодах белого свечения.

3.6.1 Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов



Из анализа порошковых дифрактограмм боратов $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_7$, образцы с концентрацией $x = 0.05$ — 0.15 гомогенны (Рисунок 54). Дальнейшее повышение содержания ионов Tb^{3+} в борате $\text{BaVi}_{1.5}\text{Eu}_{0.20}\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_7$ приводит к возникновению примесной фазы Tb_2O_3 - $C2/m$ (11 % по данным метода Ритвельда).

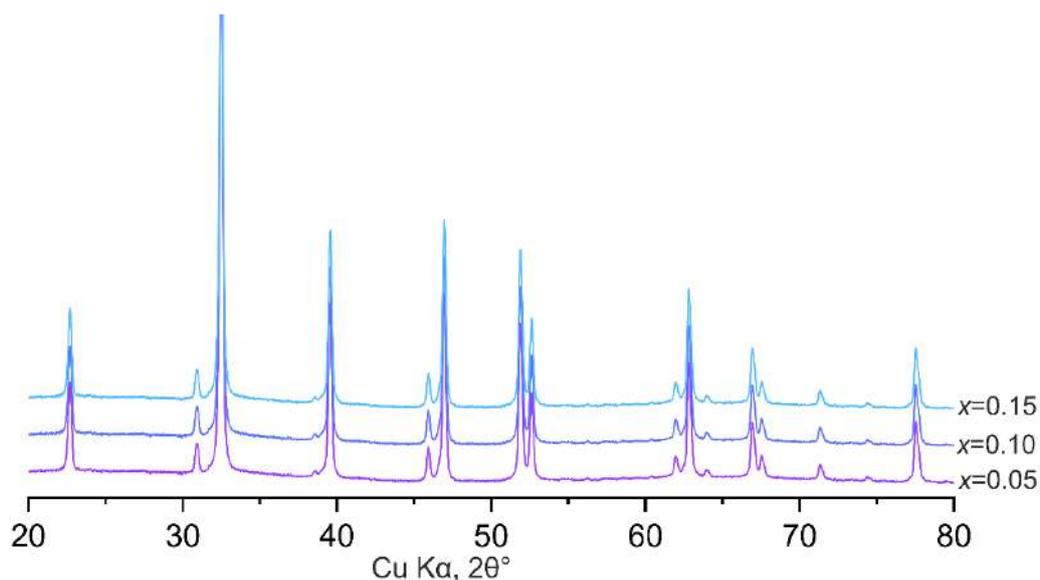


Рисунок 54 – Дифрактограммы боратов $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_7$.

На основании уточнения параметров элементарной ячейки боратов $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_7$ методом Ритвельда по порошковым данным (Рисунок 55) определены области смесимости твердых растворов. Результаты представлены в разделе 3.7.1 (стр. 101).

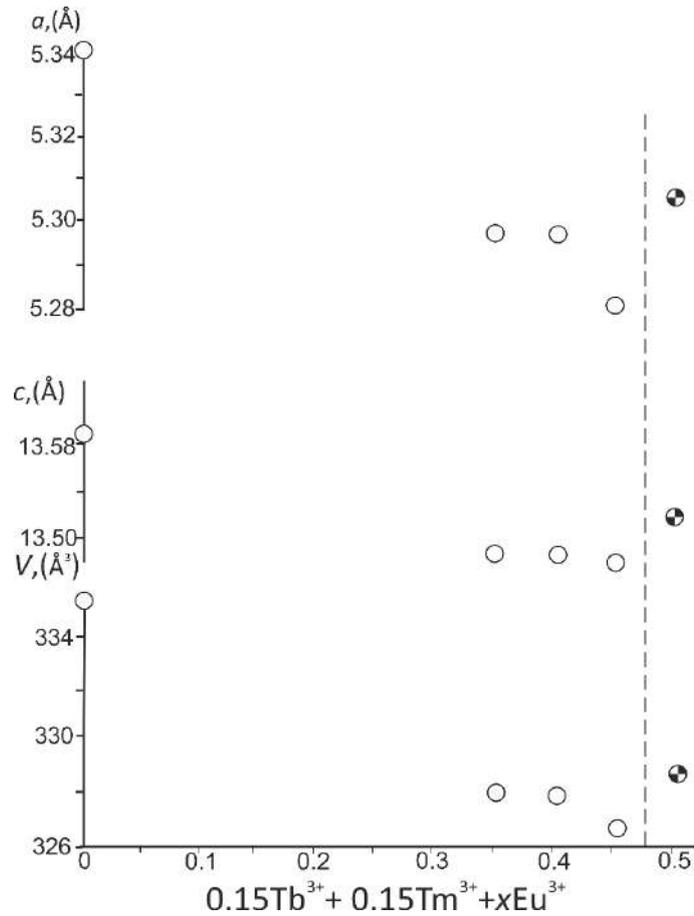


Рисунок 55 –Графики зависимостей параметров элементарной ячейки от содержания REE^{3+} в боратах $BaBi_{2-x-0.3}Eu_xTb_{0.15}Tm_{0.15}B_2O_7$.

3.6.2 Результаты люминесцентной спектроскопии боратов

$BaBi_{2-x-0.3}Eu_xTb_{0.15}Tm_{0.15}B_2O_7$

На спектрах возбуждения люминесценции концентрационной серии $BaBi_{2-x-0.3}Eu_xTb_{0.15}Tm_{0.15}B_2O_7$ на длине волны 614 нм (Рисунок 56а) наблюдаются широкие полосы в спектральной области 250—350 нм, которые соответствуют межзонному переходу кристаллической матрицы. На спектрах люминесценции (Рисунок 56б) наблюдаются широкие полосы в области 300—400 нм, относящиеся к излучению кристаллической матрицы, и узкие полосы в области 450—750 нм, соответствующие излучательным переходам ионов Eu^{3+} , Tb^{3+} и Tm^{3+} . Полосы излучения Eu^{3+} имеют значительно бóльшую интенсивность.

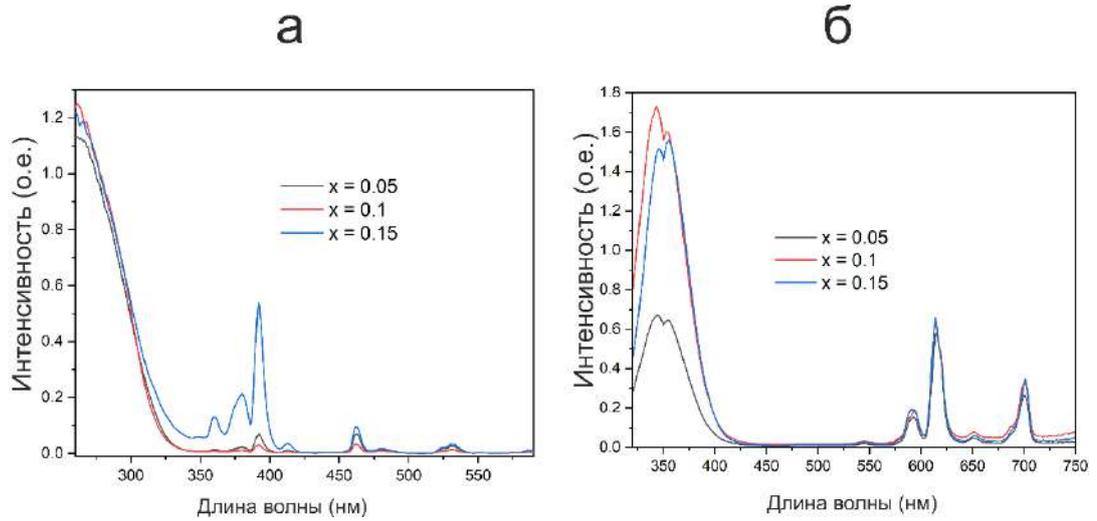


Рисунок 56 – Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{em} = 614$ нм (а) и люминесценции при возбуждении $\lambda_{ex} = 295$ нм (Eu^{3+}) (б) концентрационной серии $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$.

По координатам цветности CIE (Рисунок 57, Таблица 19) бораты $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ являются настраиваемыми красноизлучающими люминофорами.

Таблица 19 – Координаты цветности CIE (CIE 1931) концентрационной серии $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$

$C(\text{Eu}^{3+})$	x	y
0.05	0.64768	0.34528
0.1	0.64662	0.35336
0.15	0.64256	0.35683

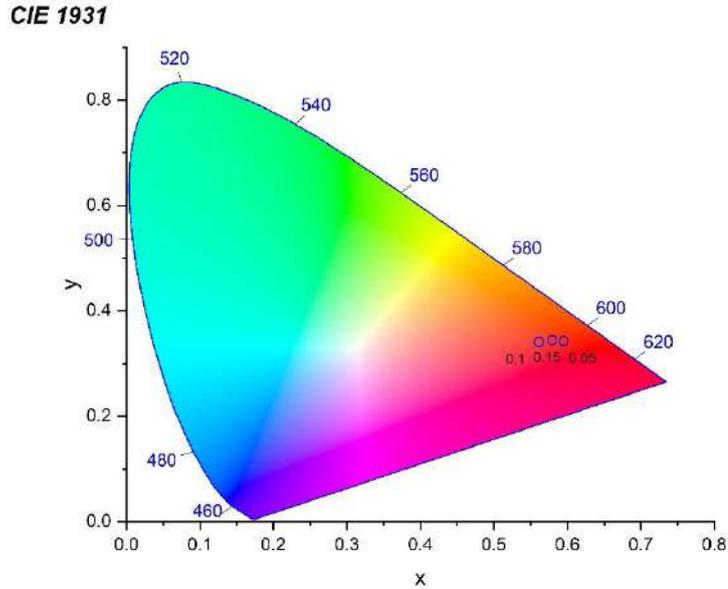


Рисунок 57 – Координаты цветности CIE (CIE 1931) концентрационной серии $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$.

3.7 Обсуждение результатов

3.7.1 Области существования непрерывных твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{REE}_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$)

Графики концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки боратов $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{REE}_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) представлены на (Рисунок 58). Для всех серий твердых растворов наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки при замещении атомов $^{[8]}\text{Bi}^{3+}$ (1.310 Å) (Shannon, 1976) на меньшие по размеру атомы REE^{3+} . Кроме того, по мере уменьшения порядкового номера редкоземельного элемента, уменьшаются параметры элементарной ячейки соответствующих твердых растворов ($^{[8]}\text{Sm}^{3+}$ (1.219 Å), $^{[8]}\text{Eu}^{3+}$ (1.206 Å), $^{[8]}\text{Tb}^{3+}$ (1.18 Å), $^{[8]}\text{Tm}^{3+}$ (1.134 Å) (Shannon, 1976). Определены области существования непрерывных твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{REE}_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$). Параметры элементарной ячейки двухфазных образцов $\text{BaBi}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.5}\text{Eu}_{0.45}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.55}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_{0.25}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.5}\text{Eu}_{0.20}\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ резко возрастают, что может свидетельствовать об уменьшении содержания ионов REE^{3+} в твердых растворах и достижения пределов изоморфной емкости. Таким образом, области существования непрерывных твердых растворов оцениваются, как: $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0—0.35$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0—0.45$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0—0.5$), $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$

($x + y = 0—0.375$), $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x + y + z = 0—0.475$). При этом, максимальная концентрация ионов REE^{3+} в твердых растворах $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ составляет $x = 0.3$, а в $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ — $x = 0.4$. По правилу Вегарда, сформулированном в 1921 г., параметры элементарной ячейки твердых растворов изменяются в пределах ряда в первом приближении линейно, атомы Sm^{3+} , более близкие по размеру к Vi^{3+} , чем Eu^{3+} , должны в бóльшей степени входить в кристаллическую структуру $\text{BaVi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Однако поскольку это правило справедливо для простейших изоморфных замещений в одной системе позиций, проявляется полярность композиционных деформаций и происходит отклонение от аддитивности. Таким образом, на границы существования твердых растворов помимо ионного радиуса замещающего атома, влияет также кристаллографическая позиция, занимаемая этим атомом.

Со-активация кристаллической матрицы $\text{BaVi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ позволила расширить границы существования твердых растворов: в $\text{BaVi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ область смесимости оценивается, как $x = 0—0.475$, тогда как в $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ $x = 0—0.45$; в $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ максимальная концентрация REE^{3+} увеличилась до $x = 0—0.375$ по сравнению с $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0—0.35$); а в $\text{BaVi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ максимальное содержание REE^{3+} увеличилось до $x = 0—0.475$, тогда как в $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ оно составляло ($x = 0—0.45$).

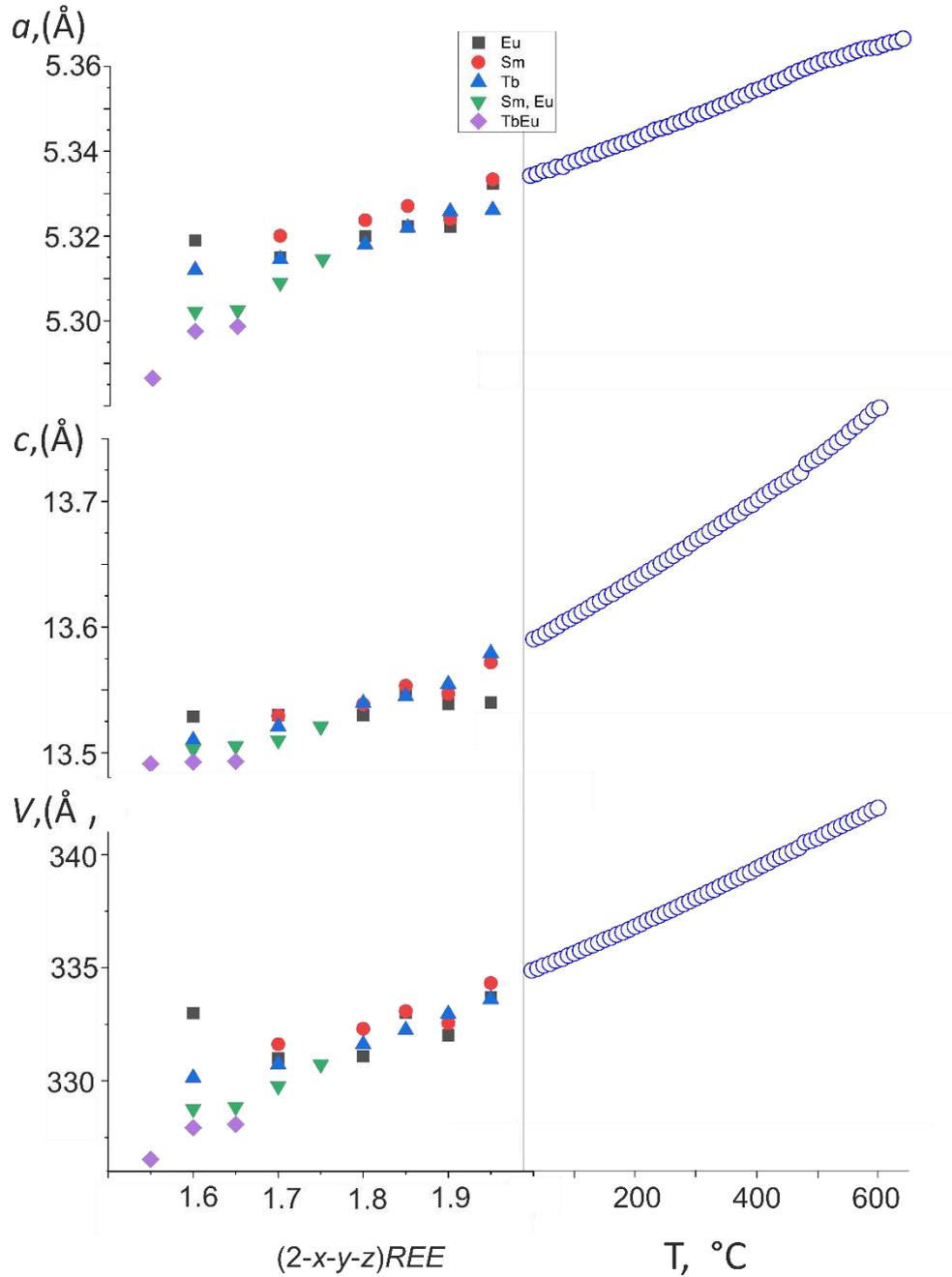


Рисунок 58 – Графики зависимостей параметров элементарной ячейки от содержания REE^{3+} (слева) и от температуры (справа) боратов $BaBi_{2-x-y-z}REE_{x,x,z}B_2O_7$ ($REE = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}$).

3.7.2 Анализ заселенностей кристаллографических позиций боратов $BaBi_{2-x}REE_xB_2O_7$ ($REE = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}$)

Как упоминалось ранее (см. п. 3.1.2, стр. 63), в кристаллической структуре $BaBi_2B_2O_7$ содержатся три кристаллографические позиции для крупных катионов, каждая

из которых разупорядочена на Ва и Вi подпозиции. В кристаллических структурах боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) атомы REE^{3+} занимают расщепленные подпозиции Вi. Распределение катионов по позициям отличается. В настоящем разделе приводится анализ распределения катионов по позициям и описываются возможные причины этого явления.

В твердых растворах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.30$) атомы Sm^{3+} замещают Bi^{3+} в позиции М2 (Рисунок 34).

В кристаллических структурах твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.20, 0.40$) атомы Eu^{3+} занимают позицию М1 при концентрациях $x = 0.10$ — 0.30 , а при повышении концентрации иона-активатора до $x = 0.40$ в твердом растворе, атомы Eu^{3+} заселяют около 30% позиции М2 и 10% позиции М1 (Рисунок 26).

В боратах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.30, 0.40$) атомы Tb^{3+} заселяют только позицию М3 (Рисунок 50).

Подобные различия в заселенностях кристаллографических позиций могут объясняться с позиции размерного критерия (Филатов, 1990). Полиэдр M_3O_9 имеет наименьший объем ($V = 39.06 \text{ \AA}^3$), тогда как объемы полиэдров M_1O_{10} ($V = 44.64 \text{ \AA}^3$) и M_2O_{10} ($V = 44.18 \text{ \AA}^3$) практически одинаковые (разница составляет 1%). Поскольку атомы $^{181}\text{Sm}^{3+}$ (1.219 \AA) и $^{181}\text{Eu}^{3+}$ (1.206 \AA) также сопоставимы по размеру, вероятность их вхождения в позиции М1 и М2, предположительно, одинакова. Атомы $^{181}\text{Tb}^{3+}$ имеют наименьший ионный радиус (1.18 \AA) (Shannon, 1976), соответственно, они заселяют позицию М3 с наименьшим объемом полиэдра.

3.7.3 Химические деформации в боратах $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)

Представляет интерес количественное сопоставление термических эквивалентов химических деформаций боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$. В (Таблица 20) представлены результаты расчетов коэффициентов химических деформаций (γ_v) и термических эквивалентов химических деформаций, вычисленных по формуле γ_v/α_v . Методика проведения подобных вычислений описана в (Филатов, 1990). За значение коэффициента термического расширения α_v принято значение для кристаллической матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Бубнова и др., 2016), которое составляет $38 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Отношение эквивалентов представлено на (Рисунок 59) и в (Таблица 20). Наблюдается закономерное распределение значений эквивалентов: для твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ значения эквивалентов выше, поскольку атомы Sm имеют бóльший ионный радиус. Введение 1% примеси Sm соответствует увеличению температуры на $0.12 \text{ } ^\circ\text{C}$. Значения термических эквивалентов

химических деформаций $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ наименьшие, а введение 1% примеси Tb эквивалентно повышению температуры на 0.08°C . Для твердых растворов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ эти значения соответствуют повышению температуры на 0.09 и 0.11°C соответственно.

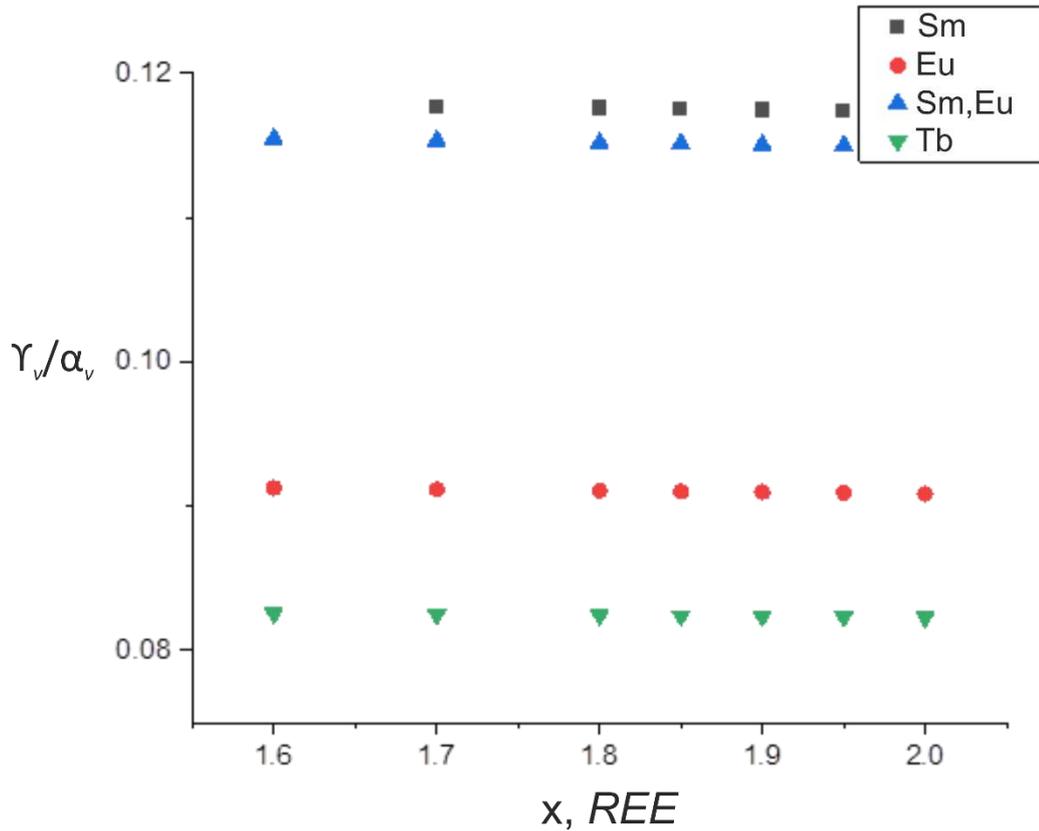


Рисунок 59 – Отношение термических эквивалентов химических деформаций (γ_v/α_v) боратов $\text{BaVi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$.

Таблица 20 – Значения коэффициентов химических деформаций (γ_v) и термических эквивалентов химических деформаций (γ_v/α_v) боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$

x Bi	γ_v			
	Sm	Eu	Tb	Sm+Eu
1.6	-	2.7381	2.4769	3.4643
1.7	3.5314	2.735	2.4748	3.4602
1.8	3.5273	2.732	2.4728	3.4561
1.85	3.5252	2.7305	2.4718	3.454
1.9	3.5231	2.729	2.4708	3.452
1.95	3.5211	2.7275	2.4697	3.4499
2	3.519	2.726	2.4687	0.8548
	γ_v/α_v			
1.6	-	0.09127	0.082563	0.115477
1.7	0.117713	0.091167	0.082493	0.11534
1.8	0.117577	0.091067	0.082427	0.115203
1.85	0.117507	0.091017	0.082393	0.115133
1.9	0.117437	0.090967	0.08236	0.115067
1.95	0.11737	0.090917	0.082323	0.114997
2	0.1173	0.090867	0.08229	0.114493

3.8 Заключение к главе 3

На основании проведенного синтеза и исследований, освещенных в разделах 3.1—3.7, можно выделить следующие результаты:

1. Получено 3 новые серии твердых растворов, активированных ионами REE^{3+} : $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05—0.5$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05—0.5$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05—0.5$) и 3 серии твердых растворов, со-активированных несколькими ионами REE^{3+} : $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.35, 0.4, 0.45$), $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($y = 0.05—0.2$), $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05—0.3$) (32 состава), определены области существования непрерывных твердых растворов и установлено, что со-активация кристаллической матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ позволила расширить области смесимости твердых растворов на $x = 0.025—0.05$.

2. Уточнено 8 кристаллических структур по монокристалльным данным $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.3, 0.4$). Бораты кристаллизуются в структурном типе $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3$. В кристаллической структуре содержится три симметрично независимые кристаллографические позиции для крупных катионов, каждая из которых расщеплена на Ba и Bi подпозиции. Атомы REE^{3+} занимают подпозиции Bi. Обнаружена закономерность в изоморфном замещении при активации кристаллической матрицы атомами REE^{3+} : бóльшие по размеру атомы Sm и Eu занимают позиции $M1$ и $M2$ с

наибольшими объемами полиэдра, тогда как атомы Tb с наименьшим ионным радиусом занимают позицию $M3$ с наименьшим объемом полиэдра. Изучены спектры комбинационного рассеяния света для боратов $BaVi_{2-x}Eu_xB_2O_7$. Полученные результаты дополнительно подтверждают разупорядоченную модель кристаллической структуры.

3. По данным высокотемпературной терморентгенографии борат $BaVi_{1.7}Sm_{0.3}B_2O_7$ имеет наибольшее термическое расширение вдоль оси c , перпендикулярно предпочтительной ориентировке радикалов VO_3 (ab) в соответствии с принципом высокотемпературной кристаллохимии боратов с изолированными треугольными радикалами. При температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается перегиб на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки, который может быть связан с перераспределением катионов Sm и Vi по позициям при повышении температуры. С помощью комплексного термического анализа установлены температуры плавления и кристаллизации. По результатам совокупности данных методов выявлена термическая стабильность бората $BaVi_{1.7}Sm_{0.3}B_2O_7$ до температуры $635\text{ }^\circ\text{C}$, что существенно выше рабочих температур для светодиодов белого свечения.

4. Изучены спектры возбуждения люминесценции, люминесценции твердых растворов $BaVi_{2-x}Eu_xB_2O_7$, $BaVi_{2-x}Sm_xB_2O_7$, $BaVi_{2-x}Tb_xB_2O_7$, $BaVi_{2-x-0.05}Eu_xSm_{0.05}B_2O_7$, $BaVi_{2-0.15-y}Eu_{0.15}Sm_yB_2O_7$, $BaVi_{2-x-0.3}Eu_xTb_{0.15}Tm_{0.15}B_2O_7$, определены области смесимости ($x_{Eu} = 0-0.45$, $x_{Sm} = 0-0.35$, $x_{Tb} = 0-0.45$), $BaVi_{2-x-0.05}Eu_xSm_{0.05}B_2O_7$ ($x_{Eu} + y_{Sm} = 0-0.45$), $BaVi_{2-0.15-y}Eu_{0.15}Sm_yB_2O_7$ ($x_{Eu} + y_{Sm} = 0-0.375$), $BaVi_{2-x-0.3}Eu_xTb_{0.15}Tm_{0.15}B_2O_7$ ($x_{Eu} + y_{Tb} + z_{Tm} = 0-0.475$). Установлено, что со-активация кристаллической матрицы повышает оптимальную концентрацию активатора в следствие вхождения атомов REE^{3+} в позиции $M1$ и $M2$, между которыми достигается угол связи, близкий к оптимальному, для максимальной эффективности передачи энергии. Получены перспективные настраиваемые фотолуминофоры для светодиодов белого свечения с возможностью настройки цвета для технологических задач.

Глава 4. Бораты $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$. Результаты и обсуждение

В настоящей главе описываются результаты синтеза и исследований боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$). В ходе выполнения работы получено 9 боратов и отобраны монокристаллы $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ для уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ по монокристалльным данным, впервые приводятся результаты термического расширения $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$, по результатам уточнения кристаллических структур исследовано поведение бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ при 40 различных температурах по порошковым данным методом Ритвельда, а также изменение структурных параметров (заселенности позиций, объем, средние длины связей в полиэдрах) с повышением температуры. Описываются люминесцентные, термолюминесцентные свойства, спектры КРС и ИК новой серии твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0—0.3$). Проведен обзор и анализ большого объема литературных данных для выявления различий в заселенностях позиций и коэффициентов термического расширения боратов семейства $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Vi}$).

Описание метода синтеза, исходных реактивов, масс навесок и оборудования подробно описаны в п. 2.1.2, стр. 55. В данном разделе основное внимание уделяется результатам исследований и обсуждению.

4.1 Результаты порошковой рентгеновской дифракции боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$

По результатам рентгенофазового анализа все полученные бораты $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) гомогенны (Рисунок 60).

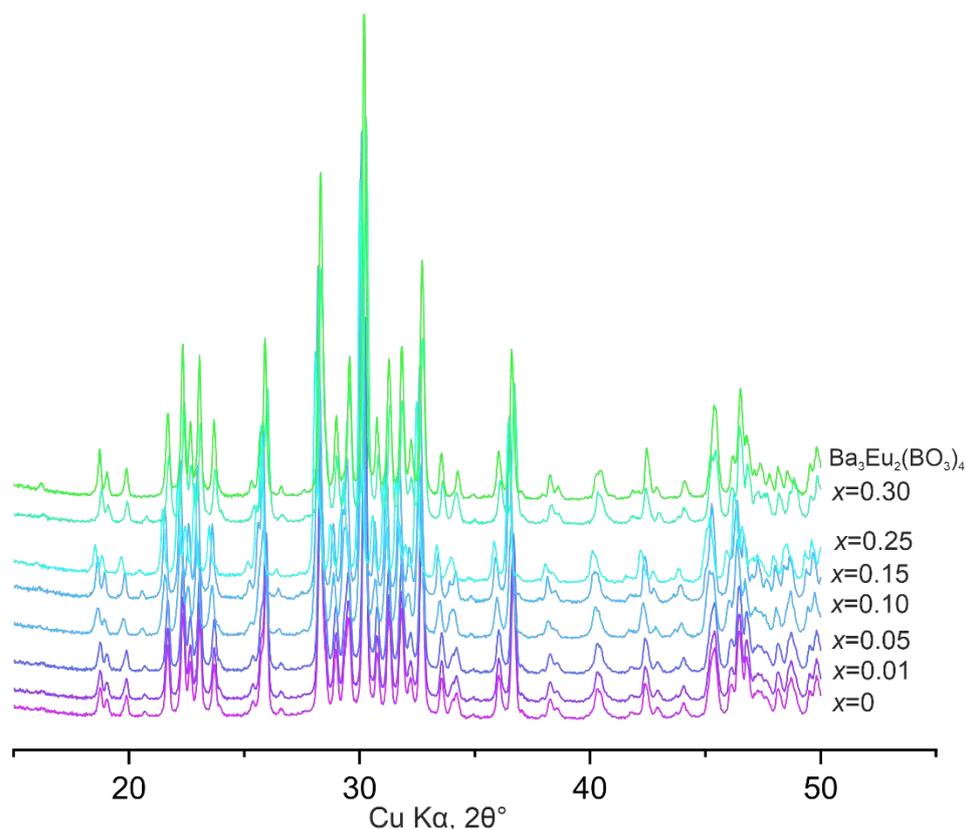


Рисунок 60 – Дифрактограммы боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$.

4.2 Результаты уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$

По результатам уточнения кристаллической структуры борат $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группе $Pnma$, $a = 7.6729(13)$, $b = 16.439(3)$, $c = 8.9770(16)$ Å, $V = 1132.3(3)$ Å³, $Z = 4$. Данные, полученные в настоящей работе, согласуются с результатами уточнения из литературы (Ma et al., 2005). Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ представлены в (Таблица 21), координаты атомов – в приложении А (Таблица А 7), заселенности катионных позиций представлены в (Таблица 22).

Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ уточнена в работе (Chen et al., 2020). Борат $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ ($Pnma$, $a = 7.6970(15)$, $b = 16.554(3)$, $c = 8.9300(18)$ Å, $V = 1137.8(4)$ Å³, $Z = 4$) изоструктурен $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$.

Следует отметить, что по результатам уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ ошибки в координатах атомов (Таблица А 7) получились на полпорядка ниже, чем в (Ma et al., 2005). Кроме того, в работе (Ma et al., 2005) параметры атомных смещений кристаллической структуры уточнены только в изотропном приближении.

Анизотропные параметры атомных смещений для всех атомов впервые получены нами в настоящей работе (Таблица А 8). Параметры атомных смещений для атомов кислорода O3–O7 превышают стандартные значения, как в нашем уточнении, так и в литературных данных. Такое явление нередкое для разупорядоченных кристаллических структур, поскольку заполнение кристаллографических позиций двумя катионами вызывает либрационные колебания, которые оказывают влияние на изменение длин связей В–О в полиэдрах. Подобное явление наблюдалось также в боратах $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ с разупорядоченной структурой, описанных выше (п. 3.1.2, стр. 63).

Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{REE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{REE} = \text{Y}, \text{Eu}$) содержит три независимые кристаллографические позиции для крупных катионов: две общие ($M1$, $M2$) и одну частную ($M3$). Атомы бария и REE разупорядочены по трем позициям (Рисунок 61). Позиции $M1$ и $M2$ преимущественно заселены атомами Ba, тогда как позиция $M3$ в бóльшей степени заселяется атомами REE . Позиции $\text{Ba}(\text{REE}')1$, $\text{Ba}(\text{REE}')2$, $\text{REE}(\text{Ba}')3$ координированы восемью атомами кислорода.

Ниже в разделе 4.8 (стр. 123) сопоставлены заселенности позиций боратов семейства $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{M} = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) (Таблица 28).

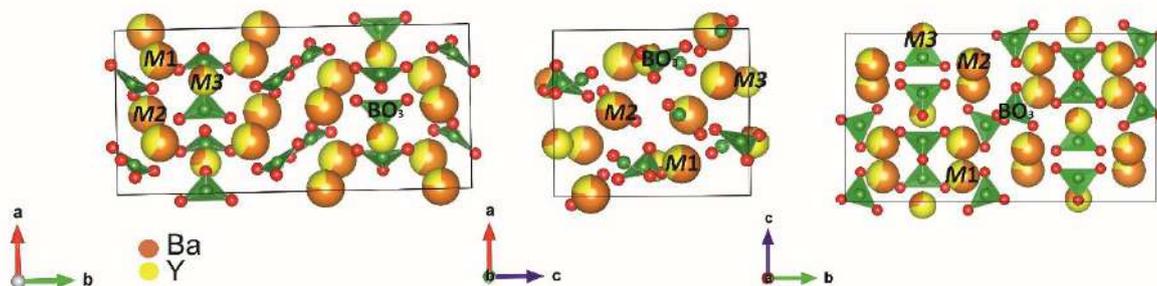


Рисунок 61 – Уточненная кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$.

Таблица 21 – Кристаллографические данные, условия эксперимента и параметры уточнения кристаллической структуры бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$

Химическая формула	$\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$
M_r	825.1
Сингония, пр. гр.	Ромбическая, $R\bar{3}m$
Температура (К)	293
a, b, c (Å)	7.673(1), 16.439(3), 8.977(2)
V (Å ³)	1132.3(3)
Z	4
Излучение	Mo $K\alpha$
μ (мм ⁻¹)	20.48
Размер кристалла (мм)	0.04×0.04×0.03

Дифрактометр	Bruker Smart APEX II
Измеренные, независимые и наблюдаемые рефлексy	10645/1696/1212
$[I > 3\sigma(I)]$	
R_{int}	0.039
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (\AA^{-1})	0.851
R (<i>obs</i>), wR (<i>obs</i>), S	0.037, 0.042, 1.87
Количество рефлексов	1696
Количество параметров	94
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.047

Таблица 22 – Распределение катионов по позициям для бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$

Атом	Заселенность
Ba1	0.768(3)
Y1'	0.232(3)
Ba2	0.59(3)
Y2'	0.409(3)
Y3	0.718(10)
Ba3'	0.282(10)

С учетом смешанных заселенностей позиций $M1$, $M2$, $M3$ и разных валентностей атомов бария и иттрия, рассчитаны суммы валентных усилий, сходящихся на катионах, для бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ (Таблица 23). Таким образом, расчетная сумма валентных усилий составляет 2.23, 2.41 и 2.72 в.е. для полиэдров $M1O_8$, $M2O_8$, $M3O_8$ соответственно. Длины связей Ba/Y1–O в полиэдрах (Ba,Y)1O₈ варьируют в области 2.491–2.934 Å. Длина следующей по величине связи составляет 3.643 Å, поэтому она не входит в формирование данного полиэдра. Рассчитанная сумма валентных усилий в этом полиэдре составляет 2.29 в.е., что согласуется с «теоретической» (2.23 в.е.). «Теоретическая» сумма валентных усилий рассчитывалась, как сумма долей заселенности каждого атома в одной позиции, умноженная на их валентность. Длины связей Ba/Y2–O в (Ba,Y)2O₈ находятся в интервале 2.369–3.128 Å, а сумма валентных усилий составляет 2.35 в.е. (при «теоретическом» значении 2.41 в.е.). Длины связей Ba/Y3–O в полиэдрах (Ba,Y)3O₈ лежат в интервале 2.347–2.849 Å, а следующая по величине длина связи равна 3.772 Å. Сумма валентных усилий в полиэдрах (Ba,Y)3O₈ составляет 2.63 в.е. (при «теоретической» 2.72 в.е.). Таким образом, связи в полиэдрах (Ba,Y)3O₈ являются наиболее прочными.

Таблица 23 – Некоторые длины связей и сумма валентных усилий для бората
Ba₃Y₂(BO₃)₄

Связь	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в. е.)	Связь	Длина связи (Å)	Валентное усилие (в. е.)
Ba/Y)—O7 ^{vi}	2.491(12)	0.49	Ba/Y3—O3	2.347(11)	0.50
Ba/Y1—O7 ^{ix}	2.577(11)	0.39	Ba/Y3—O4	2.379(8)	0.46
Ba/Y1—O5 ^{vii}	2.662(10)	0.31	Ba/Y3—O4 ^{vi}	2.379(8)	0.46
Ba/Y1—O4 ^{vi}	2.685(9)	0.29	Ba/Y3—O2 ^{xiv}	2.455(10)	0.37
Ba/Y)—O6 ^{viii}	2.718(11)	0.26	Ba/Y)—O1 ^{vi}	2.554(6)	0.29
Ba/Y)—O6 ^v	2.778(11)	0.22	Ba/Y3—O1	2.554(6)	0.29
Ba/Y1—O1 ^v	2.864(7)	0.18	Ba/Y3—O7 ^{ix}	2.849(17)	0.13
Ba/Y1—O4	2.934(9)	0.15	Ba/Y3—O7 ⁱⁱ	2.849(17)	0.13
<Ba/Y1—O> ₈	2.68	∑2.29*	<Ba/Y3—O> ₈	2.55	∑2.63***
Ba/Y2—O6 ^{viii}	2.369(11)	0.59	B1—O2	1.361(15)	1.03
Ba/Y2—O5 ^{xiii}	2.493(10)	0.43	B1—O1	1.363(8)	1.02
Ba/Y2—O5 ^{ix}	2.574(11)	0.34	B1—O1	1.363(8)	1.02
Ba/Y2—O3 ^{ix}	2.615(6)	0.31	<B1—O> ₃	1.36	∑3.07****
Ba/Y2—O2 ^v	2.646(6)	0.28	B2—O3	1.33(14)	1.12
Ba/Y2—O1 ^{xiii}	2.768(7)	0.20	B2—O7	1.33(12)	1.12
Ba/Y2—O1	2.947(7)	0.12	B2—O7 ^{vi}	1.33(12)	1.12
Ba/Y2—O4	3.128(9)	0.08	<B2—O> ₃	1.33	∑3.35****
<Ba/Y2—O> ₈	2.58	∑2.35**	B3—O4	1.327(11)	1.13
			B3—O5	1.33(10)	1.12
			B3—O6	1.345(12)	1.07
			<B3—O> ₃	1.33	∑3.32****

* «Теоретическое» значение валентных усилий – 2.232

** «Теоретическое» значение валентных усилий – 2.41

*** «Теоретическое» значение валентных усилий – 2.72

**** «Теоретическое» значение валентных усилий – 3

4.3 Результаты порошковой терморентгенографии боратов Ba₃Eu₂(BO₃)₄ и Ba₃Y₂(BO₃)₄

На дифрактограммах боратов Ba₃Eu₂(BO₃)₄ и Ba₃Y₂(BO₃)₄ в температурном интервале 25–1000 °С не наблюдается наличие пиков, соответствующих фазовым переходам или высокотемпературному разложению – бораты стабильны в исследованных температурных интервалах. Рисунок 62 демонстрирует фрагменты двухмерного изображения терморентгеновского эксперимента для боратов Ba₃Eu₂(BO₃)₄ и Ba₃Y₂(BO₃)₄.

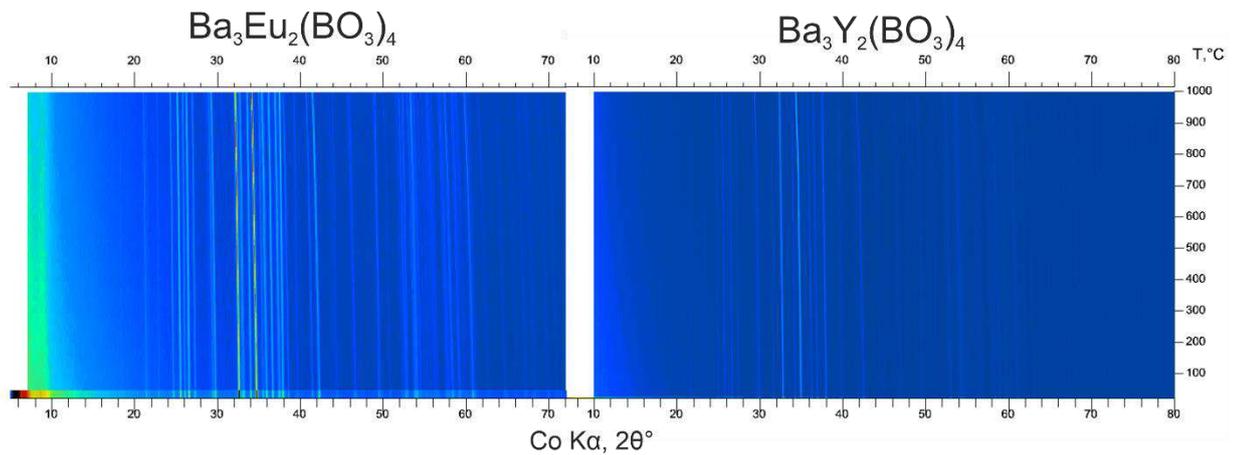


Рисунок 62 – Фрагменты двухмерного изображения терморентгеновского эксперимента для боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$.

Графики температурных зависимостей параметров элементарной ячейки (Рисунок 63) демонстрируют перегибы в температурных интервалах 500–640 °С и 600–740 °С для боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ соответственно.

Подобные перегибы характерны для боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Bi}$) и описываются в ряде работ (Volkov et al., 2013; Shablinskii et al., 2019; Kosyl et al., 2020).

Стоит отметить, что перегибы на графиках бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ довольно ярко выражены на всех параметрах, тогда как у бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ эти перегибы отчетливо видны только на параметре b . Возможно, это может быть связано с разницей ионных радиусов атомов: поскольку ионный радиус Eu^{3+} (1.206 Å) больше, чем Y^{3+} (1.159 Å) и ближе по размеру к радиусу Ba^{2+} (1.56 Å) ($kч = 8$) (Shannon, 1976), то разупорядочение катионов по позициям может быть меньше в борате $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$.

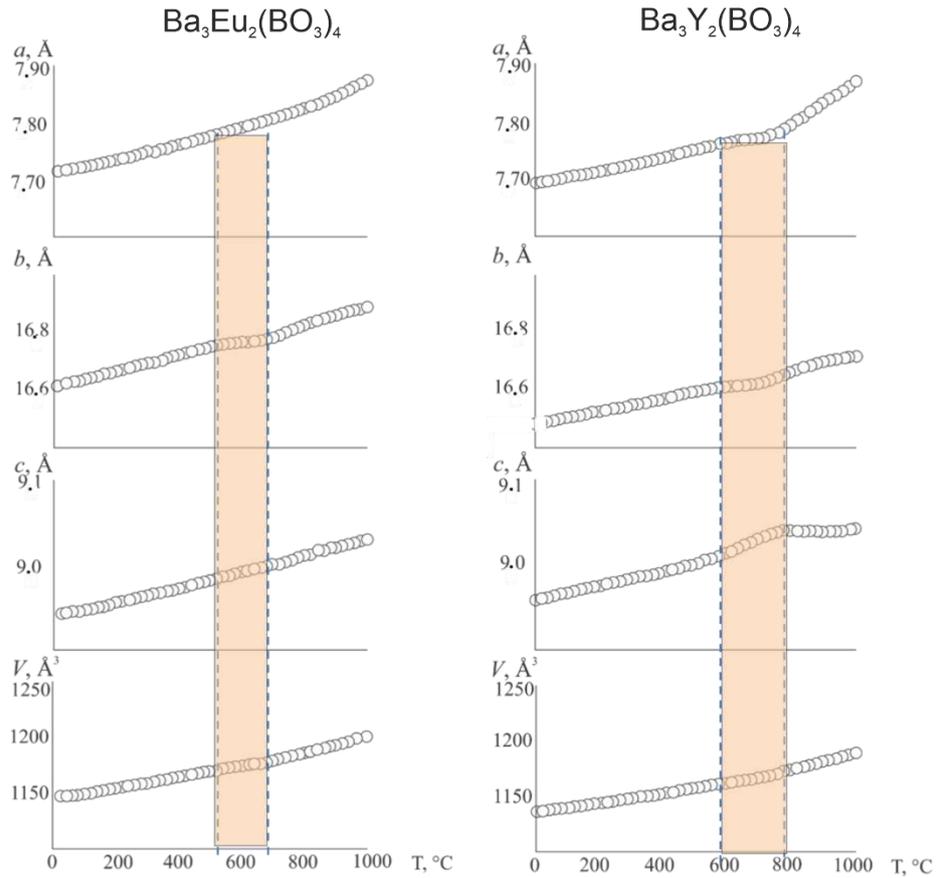


Рисунок 63 – Графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$.

Предполагается, что при температурах 500–640 °C и 600–740 °C в боратах $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ соответственно, происходят процессы «порядок-беспорядок», которые накладываются на термическое расширение, поэтому в интервалах предположительной локализации этих процессов, коэффициенты термического расширения достоверно не могут быть рассчитаны. По этой причине аппроксимация параметров элементарной ячейки бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ проведена полиномами второй степени для двух температурных интервалов. Поскольку в борате $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ ярко выраженный перегиб на зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры наблюдается только на параметре b , для этого параметра аппроксимация проводилась в двух температурных интервалах, а для a , c , V – в одном (Таблица 24).

Таблица 24 – Уравнения аппроксимации параметров элементарной ячейки боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ ($a_0 + a_1 \times 10^{-3}t + a_2 \times 10^{-6}t^2$) от температуры

Параметр	Интервал	a_0	a_1	a_2
$\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$				
$a(t)$ (Å)	25–1000 °C	7.7139(7)	0.000090(3)	0.000000064(3)
$b(t)$ (Å)	25–500 °C	16.6111(7)	0.000263(6)	0.000000032(1)
	640–1000 °C	16.43(4)	0.00062(9)	-0.00000016(6)
$c(t)$ (Å)	25–1000 °C	8.9393(3)	0.000078(1)	0.000000013(1)
$V(t)$ (Å ³)	25–1000 °C	1145.9(3)	0.039(1)	0.000015(1)
$\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$				
$a(t)$ (Å)	25–600 °C	7.6932(3)	0.000090(2)	0.000000049(4)
	740–1000 °C	7.66(2)	0.00002(5)	0.00000019(3)
$b(t)$ (Å)	25–600 °C	16.4728(8)	0.000211(6)	0.00000002(1)
	740–1000 °C	15.84(3)	0.00164(8)	-0.00000076(5)
$c(t)$ (Å)	25–600 °C	8.9574(4)	0.000072(3)	0.000000029(5)
	740–1000 °C	9.06(4)	-0.00006(9)	0.00000004(5)
$V(t)$ (Å ³)	0–1000 °C	1135.9(3)	0.031(1)	0.000022(1)

Значения коэффициентов термического расширения боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ в широком температурном интервале представлены в (Таблица 25), сопоставление термического расширения с кристаллической структурой изображено на (Рисунок 64).

В борате $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ максимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси a (α_a изменяется от 12.1(4) при 25 °C до $27.8(4) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 1000 °C) и минимально в направлении c (α_c изменяется от 8.8(1) при 25 °C до $11.5(1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 1000 °C). При температурах выше 640 °C после перегиба наблюдается резкое увеличение значений коэффициента α_b (от 17.6(3) при 500 °C до $24.6(1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 650 °C), а затем уменьшение значений до $\alpha_b 17.6(1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 1000 °C.

В борате $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ максимальное термическое расширение наблюдается также вдоль оси a . До температуры начала перегиба значения α_a возрастают от 13.8(3) при 25 °C до $18.5(3) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 600 °C. После перегиба значения α_a резко возрастают до $37.8(1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 750 °C и достигают $51.2(1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 1000 °C. Значения коэффициентов α_b и α_c до температуры перегиба изменяются незначительно. После перегиба значения α_b сначала резко увеличиваются (от 13.9(4) при 600 °C до $29.1(7) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 750 °C), а затем уменьшаются до $\alpha_b = 6.7(7) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 1000 °C, как это наблюдалось в борате $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$. Значения α_c после перегиба уменьшаются до

отрицательных (от 12.5(2) при 600 °С до $-0.8(1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 750 °С), а затем возрастают до $\alpha_c = 3.4(1)$ при 1000 °С.

Таким образом, термическое расширение обоих боратов максимально вдоль оси *a*, перпендикулярной предпочтительной ориентировке треугольных радикалов VO_3 (*bc*), что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов с изолированными треугольными радикалами (Бубнова, Филатов, 2008).

Таблица 25 – Коэффициенты термического расширения α ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$

<i>T</i> , °С	$\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$				$\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$			
	$\alpha_a \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	α_b	α_c	α_V	$\alpha_a \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	α_b	α_c	α_V
25	12.1(4)	15.9(3)	8.8(1)	36.9(1)	13.8(3)	14.4(4)	9.1(2)	37.3(1)
200	15.0(1)	16.6(1)	9.3(9)	40.9(7)	15.2(1)	14.3(2)	10.12(9)	39.7(8)
400	18.2(1)	17.3(2)	9.9(4)	45.4(3)	16.9(1)	14.1(2)	11.29(7)	42.3(4)
500	19.8(1)	17.6(3)	10.1(3)	47.6(3)	17.7(2)	14.0(3)	11.9(1)	43.6(3)
550	20.6(1)	17.8(4)	10.3(3)	48.7(3)	18.1(2)	14.0(3)	12.2(2)	44.2(3)
600	21.5(1)	18.0(4)	10.4(4)	49.8(3)	18.5(3)	13.9(4)	12.5(2)	44.9(4)
650	22.3(1)	24.6(1)	10.5(5)	57.3(4)	–	–	–	–
700	23.0(2)	23.5(8)	10.7(6)	57.3(4)	–	–	–	–
750	23.8(2)	22.6(6)	10.8(7)	57.2(5)	37.8(1)	29.1(7)	-0.8(1)	66.1(7)
800	24.6(2)	21.6(4)	10.8(7)	57.1(6)	40.5(7)	24.6(4)	0.02(8)	65.2(8)
1000	27.8(4)	17.6(1)	11.5(1)	57.0(9)	51.2(1)	6.7(7)	3.4(1)	61.3(1)

Ниже в п.4.8 (стр. 123) приводится сравнение коэффициентов термического расширения в широком интервале температур семи боратов семейства $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$ (*A* = Ca, Sr, Ba, *M* = Ln, Y, Vi), анализ и обсуждение результатов.

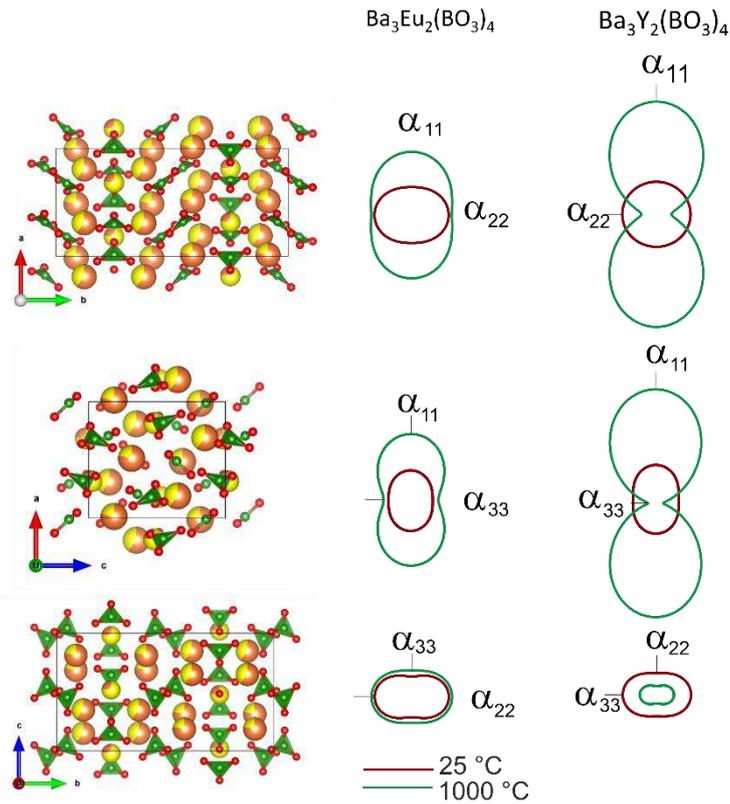


Рисунок 64 – Кристаллическая структура в сопоставлении с фигурами коэффициентов тензора термического расширения боратов $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ и $Ba_3Y_2(BO_3)_4$.

4.4 Результаты уточнения кристаллической структуры бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ при высоких температурах методом Ритвельда

Как было упомянуто, для боратов семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Vi^{3+}$) характерны перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки (Volkov et al., 2013; Shablinskii et al., 2017; Kosyl et al., 2020), которые также наблюдаются в изучаемых в настоящей работе боратах $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ и $Ba_3Y_2(BO_3)_4$. В работе (Shablinskii et al., 2017) предполагалось, что перегибы происходят вследствие перераспределения крупных катионов по кристаллографическим позициям $M1-M3$ при повышении температуры. В настоящей работе проведено дополнительное уточнение кристаллической структуры бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ по порошковым данным методом Ритвельда в температурном интервале 600–800 °C с шагом 5 °C (40 точек) с целью подтверждения перераспределения катионов по позициям.

Графики температурных зависимостей заселенностей позиций атомами Ba и Y представлены на (Рисунок 65а), объема и средних длин связей в полиэдрах – на (Рисунок 65б). При повышении температуры заселенности атомами Ba позиций $M1$ и $M2$

увеличиваются, а атомами Y – уменьшаются. Заселенность атомами Y позиции M3 с наименьшим объемом полиэдра увеличивается на 5%, а атомами Ba – уменьшается.

Изменение объемов и средних длин связей в полиэдрах происходит закономерно с изменением заселенности: объемы и средние длины связей в полиэдрах M1O₈ и M2O₈ увеличиваются с повышением содержания Ba с бóльшим ионным радиусом и уменьшаются в полиэдре M3O₈ вследствие уменьшения содержания Ba.

Подробный анализ, сравнение изменения структурных параметров при повышении температуры для боратов Ba₃Y₂(BO₃)₄ и Ca₃Eu₂(BO₃)₄ (Kosyl et al., 2021), а также обсуждение результатов приведены ниже (см. п. 4.8, стр. 123).

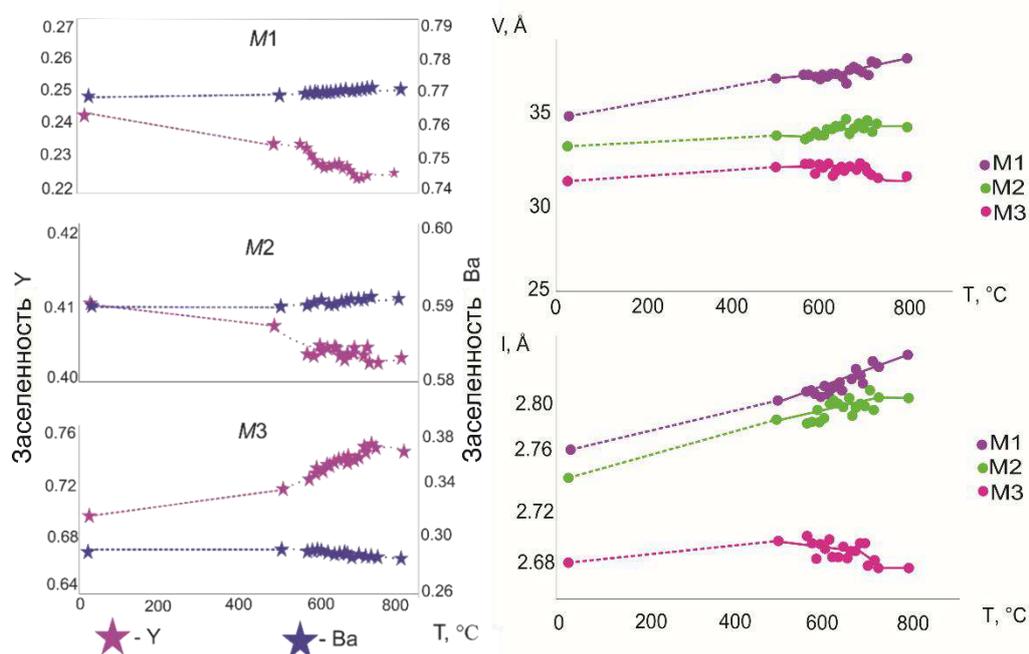


Рисунок 65 – Графики температурных зависимостей: заселенностей позиций атомами Ba и Y (а); объемов и длин связей в полиэдрах (б) бората Ba₃Y₂(BO₃)₄.

4.5 Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии боратов Ba₃Y_{2-x}Er_x(BO₃)₄

В колебательных спектрах (Рисунок 66а) боратов Ba₃Y_{2-x}Er_x(BO₃)₄ ($x = 0.01—0.2$) наблюдается одинаковый набор полос, что может свидетельствовать об отсутствии структурных изменений при активации матрицы Ba₃Y₂(BO₃)₄ ионами Er³⁺. Образец Ba₃Y_{1.7}Er_{0.3}(BO₃)₄ демонстрирует отсутствие практически всех узких полос, что может быть связано с сильным разупорядочением катионов по позициям.

ИК спектры (Рисунок 66б) демонстрируют одинаковый набор полос для всех исследуемых образцов с соответствующими флукуациями. Все полосы на спектрах комбинационного рассеяния света и ИК соответствуют колебаниям треугольных радикалов BO_3 . Ниже представлены полосы ИК и КРС с соответствующими флукуациям (Таблица 26).

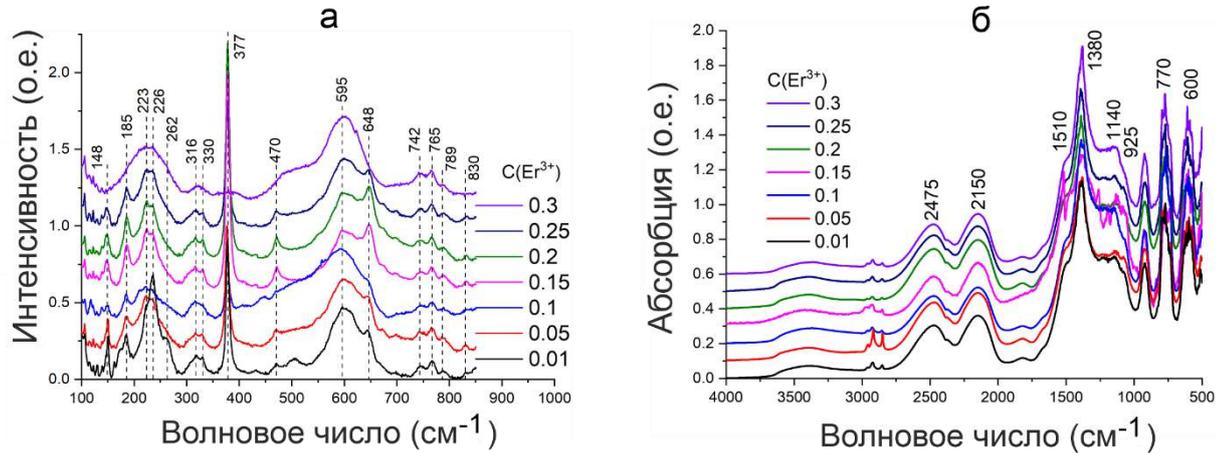


Рисунок 66 – Спектры КРС (а); ИК-спектры (б) боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$.

Таблица 26 – Интерпретация полос ИК- и КРС спектров боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$

Полоса по ИК-спектру, cm^{-1}	Полоса по спектру КРС, cm^{-1}	Значение
	148	$\delta(\text{BO}_3)$
	185	$\rho_t(\text{BO}_3)$
	223, 226, 262, 316, 330	$\gamma(\text{BO}_3)$
	377	$\delta(\text{BO}_3)$
	470	$\gamma(\text{BO}_3)$
600	595	$\delta(\text{BO}_3)$
	648	$\gamma(\text{BO}_3)$
770	742, 765, 789	$\gamma(\text{BO}_3)$
925		$\nu_s(\text{BO}_3)$
1140, 1380		$\nu_{as}(\text{BO}_3)$
1510		$\gamma(\text{BO}_3)$

ν – колебания растяжения, δ – колебания изгиба, γ – либрационные колебания, s – симметричные колебания

4.6 Результаты люминесцентной спектроскопии боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$

Спектры возбуждения люминесценции боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ (Рисунок 67) демонстрируют эффективность накачки возбужденных электронных состояний активных ионов на различных длинах волн. Широкие полосы в спектральном диапазоне 300—350 нм соответствуют межзонному переходу кристаллической матрицы. Узкие полосы в спектральной области 350–550 нм соответствуют прямому возбуждению ионов Er^{3+} .

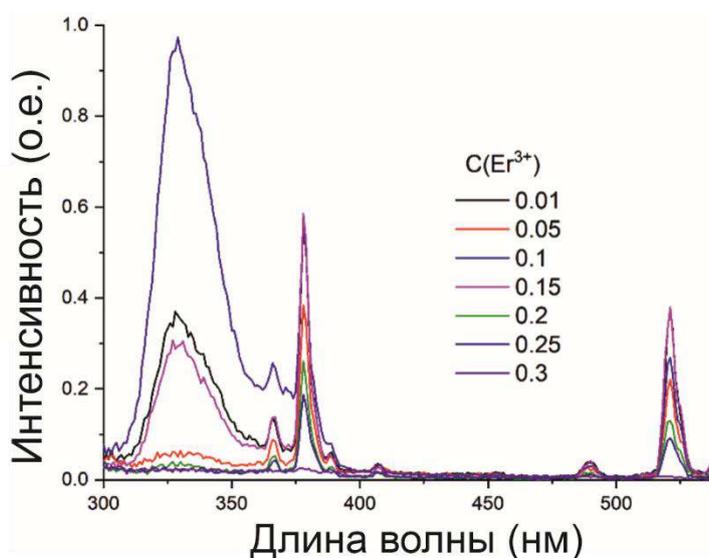


Рисунок 67 – Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 563$ нм боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$.

При возбуждении на длине волны 377 нм на спектрах люминесценции наблюдаются узкие полосы в спектральном диапазоне от 500 до 700 нм (Рисунок 68а), соответствующие излучательным переходам ионов Er^{3+} . По графику зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции от концентрации ионов эрбия при накачке на длине волны 377 нм (Рисунок 68б) оптимальная концентрация ионов эрбия, при которой наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, составляет $x = 0.1$. Увеличение концентрации активных центров приводит к концентрационному тушению люминесценции.

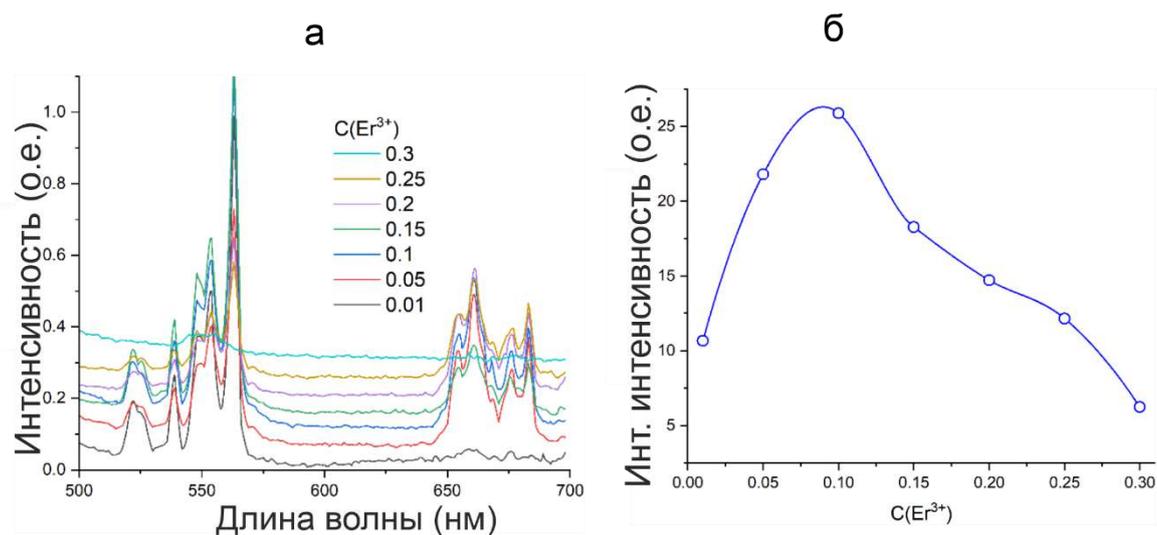


Рисунок 68 – Спектры люминесценции при возбуждении $\lambda_{ex} = 377$ нм (а); концентрационная зависимость интегральной интенсивности люминесценции ионов эрбия при накачке $\lambda_{ex} = 377$ нм (б) боратов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$.

Измерены кинетические кривые люминесценции. График концентрационной зависимости времени жизни возбужденных состояний ионов эрбия для боратов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$ демонстрирует уменьшение времени жизни с ростом концентрации до $x = 0.1$ (Рисунок 69). При дальнейшем повышении содержания ионов Er^{3+} время жизни возбужденных состояний изменяется незначительно. Данные по кинетике люминесценции показывают, что эффект концентрационного тушения вносит существенный вклад даже при самых низких концентрациях активных ионов.

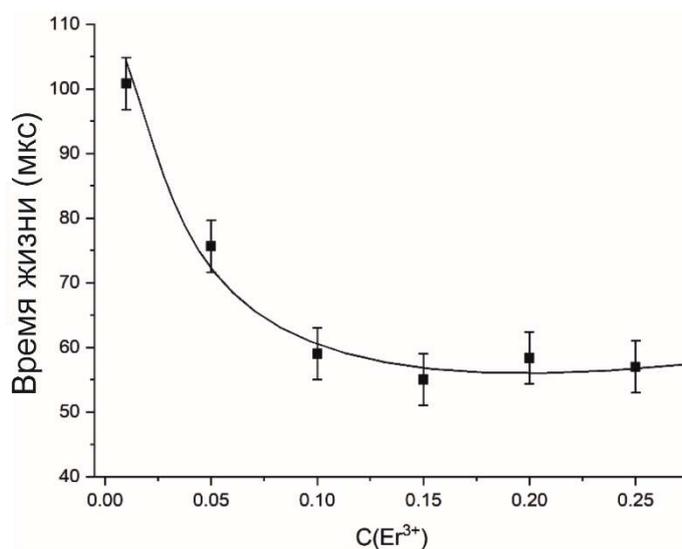


Рисунок 69 – График концентрационной зависимости времени жизни боратов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$.

4.7 Результаты термолюминесцентной спектроскопии боратов

$\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$

С целью оценки термической стабильности люминофоров $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ изучены термолюминесцентные свойства бората $\text{Ba}_3\text{Y}_{1.9}\text{Er}_{0.1}(\text{VO}_3)_4$ с максимальной интенсивностью люминесценции. Спектры термолюминесценции измерялись при одинаковых экспериментальных условиях (кроме температуры) при возбуждении на длине волны 377 нм, в диапазоне температур 299—466 К (Рисунок 70а). При повышении температуры интенсивность полос в спектральной области 520 нм увеличивается, а в областях 550–560 нм и 650–675 нм – уменьшается. Увеличение температуры приводит к монотонному спаду интегральной интенсивности излучения за счет взаимодействия электронов с термически активными фононами.

Температурная зависимость интегральной интенсивности излучения описывается уравнением Аррениуса (1) (Tang et al., 2017):

$$I_t = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (1),$$

Где I_t — интенсивность излучения при температуре T , I_0 — начальная интенсивность излучения (при $T = 299$ К), k — постоянная Больцмана, ΔE — энергия активации.

Экспериментальные данные в координатах графика Аррениуса аппроксимированы линейной функцией (Рисунок 70б), что указывает на то, что процесс термического тушения относится к активированной модели типа Аррениуса. Энергия активации определена как 0.18 эВ.

Зависимость интенсивности люминесценции бората $\text{Ba}_3\text{Y}_{1.9}\text{Er}_{0.1}(\text{VO}_3)_4$ от температуры указывает на то, что люминофоры могут найти применение в качестве флуоресцентных термометров, что характерно для люминофоров, активированных ионами Er^{3+} (Aizawa et al., 2005; Manzani et al., 2017; Soler-Carracedo et al., 2020).

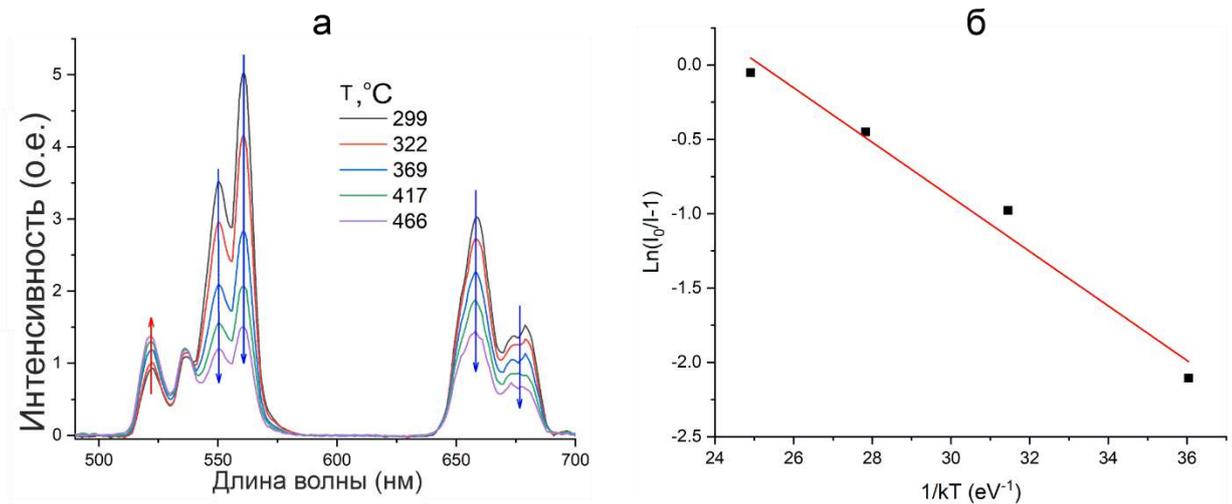


Рисунок 70 – Зависимость эмиссионных спектров от температуры в диапазоне от 299 до 466 К при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 377$ нм (а); энергия активации термического тушения при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 377$ нм (б) люминофора Ba₃Y_{1.9}Er_{0.1}(VO₃)₄.

4.8 Обсуждение результатов

4.8.1 Кристаллические структуры боратов $A_3M_2(VO_3)_4$ при комнатной температуре

В настоящем разделе приводится анализ кристаллических структур боратов семейства $A_3M_2(VO_3)_4$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$, $M = \text{REE, Bi}^{3+}$), включая заселенности позиций, объемы полиэдров и разницу ионных радиусов атомов, заселяющих кристаллографические позиции.

Бораты $A_3M_2(VO_3)_4$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$, $M = \text{REE, Bi}^{3+}$) кристаллизуются в пр.гр. $Pnma$ (Таблица 4). В ряде работ бораты Ca₃M₂(VO₃)₄ и Sr₃M₂(VO₃)₄ уточнены в пр.гр. $Pc2_1n$ ((Palkina et al., 1974; Vambauery et al, 1978; Wang et al., 2004; Lin et al., 2013; Reuther et al., 2015). Кристаллическая структура содержит три позиции для изолированных треугольников VO₃ и три независимые кристаллографические позиции M1, M2, M3 для крупных катионов (см. п. 4.2, стр. 109), каждая из которых имеет смешанную заселенность атомами A (Ca, Sr, Ba) и M (REE, Bi³⁺). В настоящей работе проведены расчеты суммы валентных усилий связей, сходящихся на катионах, для известных кристаллических структур боратов $A_3M_2(VO_3)_4$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$, $M = \text{REE, Bi}^{3+}$), уточненных в пространственной группе $Pnma$ (Таблица А 9, стр. 158). На основании расчетов представляется возможным выделить координационные полиэдры M1O₈, M2O₉, M3O₈ для боратов $A_3M_2(VO_3)_4$ (Таблица 27).

Объемы полиэдров $M1O_8$, $M2O_9$ и $M3O_8$ в борате $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ составляют 33.13, 38.04 и 27.52 Å³ соответственно. Атомы Y, имеющие меньший ионный радиус, чем Ba, в большей степени заселяют позицию $M3$ с наименьшим объемом полиэдра и минимально заселяют $M2$ с наибольшим объемом.

Ниже приводятся данные по заселенностям позиций $M1$ – $M3$ в кристаллических структурах 18 боратов семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) (Таблица 28) по литературным и полученным в настоящей работе данным. Заселенности кристаллографических позиций в боратах $Ca_3Y_2(BO_3)_4$ (Wang et al., 2004), $Sr_3Y_2(BO_3)_4$, $Sr_3Yb_2(BO_3)_4$ (Lin et al., 2013), $Ba_3La_2(BO_3)_4$ и $Ba_3Pr_2(BO_3)_4$ (Khamaganova et al., 1997), $Ba_3Nd_2(BO_3)_4$ (Yan, Hong, 1987a) были ранее уточнены как статистически распределенные в соответствующих работах. Для остальных представленных боратов наблюдается последовательное заселение атомами меньшего ионного радиуса M ($M = REE, Bi^{3+}$) наиболее подходящих позиций по объему: сначала большая часть атомов входит в позицию $M3$ с наименьшим объемом, затем в позицию $M1$ и, наконец, в позицию $M2$ с наибольшим объемом. Разность ионных радиусов замещающих ионов по отношению к меньшему по Гольдшмидту (Goldschmidt, 1926) представлена в (Таблица 29) ($r_{i1} - r_{i2}/r_{i2}$, где $r_{i2} < r_{i1}$).

Изоморфизм боратов семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) можно охарактеризовать с помощью правила структурного разнообразия (Филатов, Бубнова, 1983), которое заключается в том, что из нескольких позиций атом последовательно должен замещать наиболее подходящую ему по размеру.

Таблица 27 – Координационное окружение и объемы полиэдров $M1O_8$, $M2O_9$, $M3O_8$, боратов семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$)

Борат	Окружение			Объемы полиэдров $M1O_8, M2O_9, M3O_8, \text{Å}^3$			Ссылка
	$M1$	$M2$	$M3$	$M1O_8$	$M2O_9$	$M3O_8$	
$Ca_3La_2(BO_3)_4$	8	9	8	27.20	34.75	25.61	(Mill et al., 1998)
$Ca_3Eu_2(BO_3)_4$	8	9	8	25.44	34.34	24.11	(Kosyl et al., 2020)
$Sr_3Bi_2(BO_3)_4$	8	9	8	30.23	36.97	26.64	(Shablinskii et al., 2017)
$Sr_3Eu_2(BO_3)_4$	8	9	8	28.74	33.93	23.44	(Li et al., 2020)
$Sr_3Ho_2(BO_3)_4$	8	9	8	28.11	34.57	25.19	(Höppe et al., 2013)
$Sr_3Er_2(BO_3)_4$	8	9	8	27.89	34.33	24.20	(Höppe et al., 2013)

Ba ₃ Pr ₂ (BO ₃) ₄	8	9	8	33.32	40.58	27.86	(Khamaganova, 1990)
Ba ₃ Eu ₂ (BO ₃) ₄	8	9	8	32.39	38.99	26.98	(Chen et al., 2020)
Ba ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄	8	9	8	33.13	38.04	27.52	Настоящая работа

Таблица 28 – Заселенности позиций M1–M3 боратов семейства A₃M₂(BO₃)₄ (A = Ca, Sr, Ba, REE, Bi³⁺)

Борат	M1 Зас. M	M2 Зас. M	M3 Зас. M	пр.гр.	Ссылка
Ca ₃ La ₂ (BO ₃) ₄	0.58	0.4	0.04	<i>Pnma</i>	(Mill et al., 1998)
Ca ₃ Eu ₂ (BO ₃) ₄	0.469	0.26	0.543	<i>Pnma</i>	(Kosyl et al., 2020)
Ca ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄	0.33	0.33	0.33	<i>Pnma</i>	(Wang et al., 2004)
Sr ₃ Bi ₂ (BO ₃) ₄	0.208	0.386	0.823	<i>Pnma</i>	(Shablinskii et al., 2017)
Sr ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄ -25	0.4	0.3	0.6	<i>Pc2_{1n}</i>	(Reuther et al., 2015)
Sr ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄ -700	0.33	0.32	0.7	<i>Pc2_{1n}</i>	(Reuther et al., 2015)
Sr ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄	0.36	0.262	0.63	<i>Pnma</i>	(Sun et al., 2017)
Sr ₃ Ho ₂ (BO ₃) ₄	0.354	0.307	0.678	<i>Pnma</i>	(Höppe et al., 2013)
Sr ₃ Er ₂ (BO ₃) ₄	0.336	0.316	0.695	<i>Pnma</i>	(Höppe et al., 2013)
Sr ₃ Yb ₂ (BO ₃) ₄	0.321	0.338	0.681	<i>Pnma</i>	(Lin et al., 2013)
Sr ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄	1	0	0	<i>Pc2_{1n}</i>	(Zhang, Li, 2004)
Ba ₃ Bi ₂ (BO ₃) ₄	0.228	0.339	0.866	<i>Pnma</i>	(Volkov et al., 2013)
Ba ₃ Bi _{1.95} Eu _{0.05} (BO ₃) ₄	Bi 0.16	Bi 0.4 Eu 0.05	Bi 0.8	<i>Pnma</i>	(Shablinskii et al., 2019)
Ba ₃ Bi _{1.65} Eu _{0.35} (BO ₃) ₄	Bi 0.34	Bi 0 Eu 0.39	Bi 0.58	<i>Pnma</i>	(Shablinskii et al., 2019)
Ba ₃ Bi _{1.2} Eu _{0.8} (BO ₃) ₄	Bi 0.2 Eu 0.3	Bi 0.07 Eu 0.27	Bi 0 Eu 0.38	<i>Pnma</i>	(Shablinskii et al., 2019)
Ba ₃ La ₂ (BO ₃) ₄	0.33	0.33	0.33	<i>Pnma</i>	(Khamaganova et al., 1997)
Ba ₃ Pr ₂ (BO ₃) ₄	0.33	0.33	0.67	<i>Pnma</i>	(Khamaganova et al., 1997)
Ba ₃ Nd ₂ (BO ₃) ₄	0.25	0.25	1	<i>Pnma</i>	(Yan, Hong, 1987a)
Ba ₃ Eu ₂ (BO ₃) ₄	0.388	0.352	0.52	<i>Pnma</i>	(Chen et al., 2020)
Ba ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄	0.248	0.405	0.694	<i>Pnma</i>	(Ma et al., 2005)
Ba ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄	0.232	0.410	0.718	<i>Pnma</i>	Настоящая работа

Таблица 29 – Разница ионных радиусов* (в %) (к.ч. = 8) (Shannon, 1976)

AE	r _i (Å)	REE (+ Bi, Y)	r _i (Å)	Разница (%)
Ca	1.26	La	1.30	3.17
		Eu	1.21	4.48
		Y	1.16	8.71
Sr	1.40	Bi	1.31	6.87
		Gd	1.19	17.35
		Y	1.16	20.68
		Ho	1.15	21.21
		Er	1.14	22.38
		Yb	1.125	24.4
Ba	1.56	Bi	1.31	19.08
		La	1.30	20.00
		Pr	1.27	23.22
		Nd	1.25	24.90
		Eu	1.21	28.92
		Y	1.16	34.60

*Вычислено по формуле $(r_{i1} - r_{i2})/r_{i2}$, где $r_{i2} < r_{i1}$ (Goldschmidt, 1926)

4.8.2 Кристаллические структуры боратов $A_3M_2(VO_3)_4$ при высоких температурах

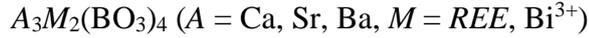
Как было упомянуто выше (см. п. 4.3, стр. 112), бораты $Va_3Y_2(VO_3)_4$ и $Va_3Eu_2(VO_3)_4$ испытывают максимальное термическое расширение вдоль оси a (Таблица 25). Такой характер термического расширения может быть связан с преимущественной ориентировкой треугольников VO_3 , расположенных в плоскости bc . Из принципа высокотемпературной кристаллохимии боратов с изолированными треугольниками VO_3 , термическое расширение максимально вдоль оси, перпендикулярной плоскости предпочтительной ориентировки треугольников VO_3 (Бубнова, Филатов, 2008).

Бораты семейства $A_3M_2(VO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = REE, Bi^{3+}$) характеризуются перегибами на графиках температурных зависимостей параметров элементарной ячейки в различных температурных интервалах. В борате $Va_3Bi_2(VO_3)_4$ (Volkov et al., 2013) перегиб наблюдается при температуре около 600 °С. Подобные перегибы при температурах около 500, 450—500 °С и 650 °С обнаружены также у боратов $Sr_3Bi_2(VO_3)_4$ (Shablinskii et al., 2017), $Sr_{1.5}Ba_{1.5}Bi_2(VO_3)_4$ (Шаблинский и др., 2022) и $Ca_3Eu_2(VO_3)_4$ (Kosyl et al., 2020) соответственно. В настоящей работе в боратах $Va_3Eu_2(VO_3)_4$ и $Va_3Y_2(VO_3)_4$ перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки наблюдаются в интервалах температур 500—640 °С и 600—740 °С соответственно.

Проведенное уточнение кристаллических структур бората $Va_3Y_2(VO_3)_4$ при различных температурах позволило идентифицировать изменение структурных параметров при повышении температуры и сопоставить их с литературными данными для бората $Ca_3Eu_2(VO_3)_4$ (Kosyl et al., 2020). Характер изменения структурных параметров оказался неодинаковым: в борате $Ca_3Eu_2(VO_3)_4$ с повышением температуры заселенность позиции $M2$ атомами Eu увеличивается, а позиции $M3$ – уменьшается. В позиции $M1$ заселенность позиции Ca/Eu остается примерно постоянной (Рисунок 15), тогда как по данным, полученным в настоящей работе, заселенность позиции $M3$ атомами Y увеличивается, а позиций $M1$ и $M2$ – уменьшается (Рисунок 65).

В (Таблица 30) приводятся известные данные о термическом расширении семи боратов семейства $A_3M_2(VO_3)_4$. Для всех боратов, кроме $Ca_3Eu_2(VO_3)_4$ (Kosyl et al., 2020), максимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси a .

Таблица 30 – Коэффициенты термического расширения боратов семейства



Соединение	α_a	α_b	α_c	α_v	$T, ^\circ C$	Ссылка
$Ca_3La_2(BO_3)_4 \cdot Nd^{3+}$	22.7	7.49	-4.36	25.83	25	(Pan, Wang, 2003)
$Ca_3Eu_2(BO_3)_4$	11.52(10)	14.70(42)	9.15(40)	35.37(86)	50	(Kosyl et al., 2020)
	11.949(79)	15.31(33)	9.14(31)	36.40(67)	100	
	12.804(40)	16.51(17)	9.13(16)	38.44(34)	200	
	14.505(73)	18.91(30)	9.09(29)	42.50(62)	400	
	15.35(12)	20.10(48)	9.07(47)	44.52(99)	500	
	12.3(1.4)	24.4(2.2)	8.15(32)	44.9(1)	600	
	12.3(1.4)	24.4(2.2)	8.15(32)	44.9(1)	700	
	12.3(1.4)	24.4(2.2)	8.15(32)	44.9(1)	600	
$Sr_3Bi_2(BO_3)_4$	7.18(83)	31.0(1.2)	7.50(18)	45.68(60)	900	(Shablinskii et al., 2017)
	14(1)	12(1)	7(1)	37(1)	25	
	17(1)	19.7(1)	9.0(2)	46(1)	300	
	19(1)	25(1)	10(1)	54(1)	500	
	35.7(3)	28.0(3)	-4(1)	59(1)	600	
$Sr_{1.5}Ba_{1.5}Bi_2(BO_3)_4$	46(1)	28(1)	-7(2)	68(2)	700	(Shablinskii et al., 2022)
	3(1)	12(1)	7(1)	37(2)	25	
	19.6(5)	17.2(5)	9.6(3)	46.4(7)	300	
	30.4(5)	16.2(4)	5.0(1)	52(1)	500	
	35.6(6)	15.8(6)	7.7(4)	59.1(1)	600	
$Ba_3Bi_2(BO_3)_4$	40.9(9)	15.3(9)	10(1)	67(2)	700	(Volkov et al., 2013)
	16	11	11	38	25	
	25	10	12	47	300	
	30	10	12	52	500	
$Ba_3Eu_2(BO_3)_4$	32	7	-2	37	700	Настоящая работа
	12.1(4)	15.9(3)	8.8(1)	36.9(1)	25	
	15.0(1)	16.6(1)	9.3(9)	40.9(7)	200	
	19.8(1)	17.6(3)	10.1(3)	47.6(3)	500	
	21.5(1)	18.0(4)	10.4(4)	49.8(3)	600	
	22.3(1)	24.6(1)	10.5(5)	57.3(4)	650	
	24.6(2)	21.6(2)	10.8(7)	57.1(6)	800	
27.8(4)	17.6(1)	11.5(1)	57.0(9)	1000		
$Ba_3Y_2(BO_3)_4$	13.8(3)	14.4(4)	9.1(2)	37.3(1)	25	Настоящая работа
	15.2(1)	14.3(2)	10.12(9)	39.7(8)	200	
	17.7(2)	14.0(3)	11.9(1)	43.6(3)	500	
	18.5(3)	13.9(4)	12.5(2)	44.9(4)	600	
	37.8(1)	29.1(7)	-0.8(1)	66.1(7)	750	
	40.5(7)	24.6(4)	0.02(8)	65.2(8)	800	
	51.2(1)	6.7(7)	3.4(1)	61.3(1)	1000	

С целью анализа различий в термическом расширении изотипных боратов $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ и $Ca_3Eu_2(BO_3)_4$ (Kosyl et al., 2020), проведен анализ изменения длин связей,

углов между полиэдрами при повышении температуры и углов треугольных радикалов VO_3 к плоскостям.

Значения двугранных углов O6-O7-O1-O4 (Рисунок 71) были рассчитаны для боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ при температурах до и после перегиба на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки (Таблица 31). Двугранный угол уменьшается в $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и увеличивается в $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ с повышением температуры (красные стрелочки, Рисунок 71).

Различие в термическом поведении двугранного угла O6-O7-O1-O4 обусловлено тем, что полиэдры $M1\text{O}_8$ и $M3\text{O}_8$, соединенные между собой через этот угол, имеют общую грань O1-O4-O7 в $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ и общее ребро O1-O7 в $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$. Ионный радиус атома Ca слишком мал по сравнению с ионным радиусом атома Ba , поэтому связь Ca1-O4 (3.53 Å) не может формировать полиэдр и образовать общую грань между полиэдрами $M1$ и $M3$. Поскольку полиэдрическая связь через грани прочнее реберной, термическое расширение вдоль оси b для $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ меньше, чем для $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$.

Данные также подтверждаются анализом изменения длин связей с повышением температуры. Поскольку структурные параметры в полиэдре $M2\text{O}_9$ изменяются незначительно, необходимо учитывать изменения длин связей в полиэдрах $M1\text{O}_8$ и $M3\text{O}_8$, которые образуют двугранный угол O6-O7-O1-O4 . Таким образом, видно, что в полиэдре $M1\text{O}_8$ самая длинная связь $M1-O4$ в борате $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ ориентирована вдоль оси a (Рисунок 72). Длина этой связи увеличивается с повышением температуры (Таблица 32). В борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ эта связь очень слабая из-за малого ионного радиуса Ca ; следовательно, она практически не может препятствовать расширению вдоль оси a . В полиэдре $M3\text{O}_8$ связь $M3-O3$, ориентированная практически вдоль оси a , увеличивается и уменьшается с ростом температуры в $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ соответственно. Однако связь $M3-O4$, ориентированная примерно вдоль оси b , увеличивается и практически не изменяется с ростом температуры в боратах $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ соответственно. Возможно, такое изменение длин связей $M3-O4$ и $M3-O3$ вносит существенный вклад в термическое расширение $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ по оси b и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ по оси a , что также может способствовать расширению и сужению двугранного угла O6-O7-O1-O4 в боратах $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ с повышением температуры.

Таблица 31 – Значения двугранного угла O6–O7–O1–O4 для боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ при разных температурах

$\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4^*$			
$T, ^\circ\text{C}$	5	100	500
двугранный угол, $^\circ$	9.2	8.4	7.6
$\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$			
$T, ^\circ\text{C}$	5	100	400
двугранный угол, $^\circ$	6.1	6.4	6.7

* структурные данные для расчета взяты из (Kosyl et al., 2020)

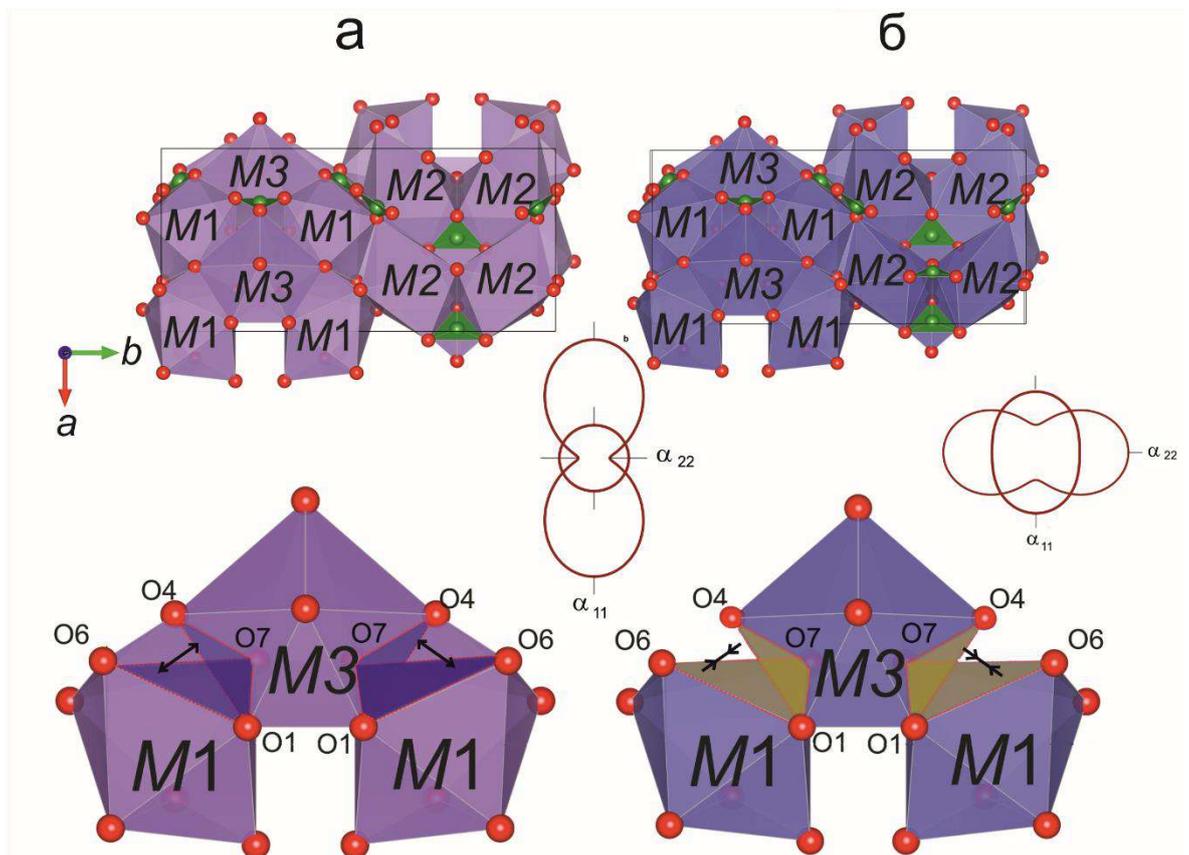


Рисунок 71 – Двугранный угол O6–O7–O1–O4. Стрелочками показаны направления увеличения и уменьшения угла с ростом температуры: в $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (а) и в $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ (б).

Таблица 32 – Значения длин связей для боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ при различных температурах

<i>T</i> , °C	$\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$			$\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4^{**}$		
	25	500	840	25	500	750
Связь	Длина связи					
<i>M1–O6</i>	2.86	2.89	2.89	2.43	2.47	2.50
<i>M1–O4</i>	2.95	2.98	3.01	2.92*	2.91*	2.91*
<i>M1–O5</i>	2.63	2.66	2.69	2.55	2.60	2.64
<i>M1–O7</i>	2.59	2.60	2.63	2.44	2.46	2.48
<i>M1–O1</i>	2.85	2.87	2.88	2.44	2.27	2.28
<i>M1–O4</i>	2.63	2.66	2.63	2.36	2.35	2.35
<i>M1–O6</i>	2.64	2.70	2.78	2.38	2.38	2.37
<i>M1–O7</i>	2.75	2.78	2.78	2.54	2.56	2.58
<M1–O>₈	2.73	2.77	2.79	2.45	2.44	2.46
<i>M2–O5</i>	2.65	2.66	2.66	2.57	2.57	2.58
<i>M2–O4</i>	3.13	3.15	3.13	2.79	2.77	2.77
<i>M2–O1</i>	2.76	2.79	2.80	2.35	2.37	2.38
<i>M2–O3</i>	2.55	2.58	2.59	2.46	2.47	2.47
<i>M2–O5</i>	2.49	2.53	2.58	2.71	2.72	2.73
<i>M2–O6</i>	2.50	2.47	2.46	2.36	2.39	2.40
<i>M2–O2</i>	2.66	2.69	2.70	2.61	2.66	2.66
<i>M2–O1</i>	2.98	2.97	3.03	2.89*	2.88*	2.88*
<i>M2–O7</i>	3.28	3.27	3.27	2.96*	2.96*	2.95*
<M2–O>₉	2.71	2.73	2.74	2.55	2.56	2.57
<i>M3–O4</i>	2.51	2.51	2.51	2.53	2.56	2.57
<i>M3–O4</i>	2.51	2.51	2.51	2.53	2.56	2.57
<i>M3–O3</i>	2.46	2.48	2.50	2.42	2.42	2.40
<i>M3–O2</i>	2.41	2.44	2.45	2.33	2.33	2.40
<i>M3–O7</i>	2.91	2.99	3.07	2.44	2.45	2.48
<i>M3–O7</i>	2.91	2.99	3.07	2.44	2.45	2.48
<i>M3–O1</i>	2.58	2.58	2.56	2.44	2.48	2.49
<i>M3–O1</i>	2.58	2.58	2.56	2.44	2.48	2.49
<M3–O>₈	2.61	2.63	2.65	2.44	2.47	2.48

* отмечены слабые связи бората $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$

** структурные данные для расчета взяты из (Kosyl et al., 2020)

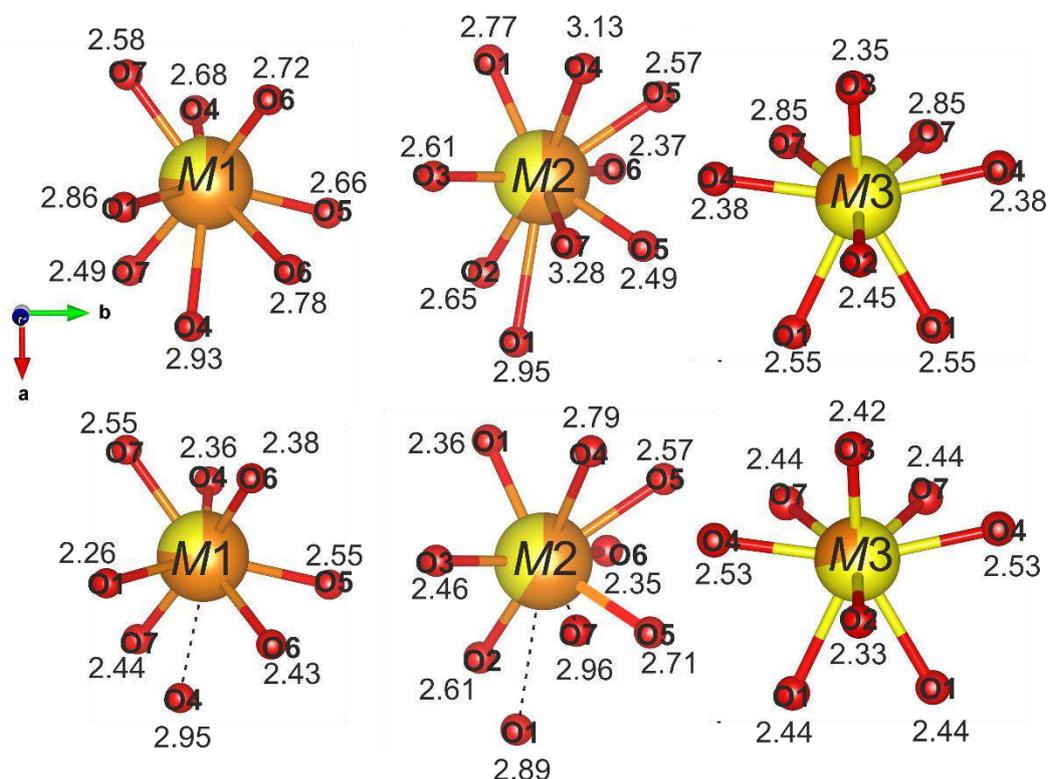


Рисунок 72 – Полиэдры $M1O_8$, $M2O_{7.9}$ и $M3O_8$ в кристаллических структурах:
 $Ba_3Y_2(VO_3)_4$ (выше); $Ca_3Eu_2(VO_3)_4$ (ниже).

Проведен расчет и анализ углов между плоскостями треугольников VO_3 и плоскостями ab , bc , ac (Таблица 33). В борате $Ba_3Y_2(VO_3)_4$ углы между треугольниками $V1O_3$, $V2O_3$ и $V3O_3$ и плоскостью bc минимальны (42.45, 18.22 и 43.04 соответственно). Можно сделать вывод, что в $Ba_3Y_2(VO_3)_4$ треугольные радикалы VO_3 имеют предпочтительную ориентировку в плоскости bc . В борате $Ca_3Eu_2(VO_3)_4$ треугольники $V1O_3$ и $V2O_3$ преимущественно ориентированы вдоль плоскости bc , а $V3O_3$ – вдоль ac . Отличие в ориентировке треугольных радикалов VO_3 в борате $Ca_3Eu_2(VO_3)_4$ также может вносить вклад в характер термического расширения этого бората, которое максимально вдоль оси b .

Таблица 33 – Углы между плоскостями треугольников VO_3 и плоскостями ab , bc , ac в боратах $Ba_3Y_2(VO_3)_4$ и $Ca_3Eu_2(VO_3)_4$

	$Ba_3Y_2(VO_3)_4$			$Ca_3Eu_2(VO_3)_4^*$		
	ab	bc	ac	ab	bc	ac
$V1O_{3x4}$	47.55	42.45	90	56.78	33.22	90
$V2O_{3x4}$	71.78	18.22	90	70.83	19.17	90

ВЗО_{3x8}	74.69	43.04	50.99	76.17	48.65	44.64
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

* структурные данные для расчета взяты из (Kosyl et al., 2020)

Таким образом, вклад в анизотропию термического расширения боратов семейства $A_3M_2(\text{ВО}_3)_4$ вносят предпочтительная ориентировка борокислородных треугольников ВО_3 , характер сочленения полиэдров катионных позиций и ориентация наиболее длинных связей.

4.9 Заключение к главе 4

По результатам исследований боратов семейства $\text{Ва}_3\text{REE}_2(\text{ВО}_3)_4$ ($\text{REE} = \text{Y}, \text{Eu}$), представленным в главе 4, можно выделить следующие результаты:

1. Получена новая серия твердых растворов $\text{Ва}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{ВО}_3)_4$ ($x = 0\text{—}0.3$) кристаллизацией из расплава.

2. Кристаллическая структура бората $\text{Ва}_3\text{Y}_2(\text{ВО}_3)_4$ впервые уточнена в анизотропном приближении для всех атомов по монокристалльным данным до $R = 0.037$. Борат кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. $R\bar{3}m$. Крупные катионы разупорядочены по трем кристаллографическим позициям $M1$, $M2$, $M3$. Разупорядочение кристаллической структуры дополнительно подтверждено данными спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии.

3. Для бората $\text{Ва}_3\text{Y}_2(\text{ВО}_3)_4$ уточнено распределение катионов по позициям $M1$, $M2$ и $M3$ и проведен анализ заселенностей позиций семейства $A_3M_2(\text{ВО}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $M = \text{REE}, \text{Vi}^{3+}$) при комнатной температуре. Атомы с меньшим ионным радиусом в бóльшей степени заселяют позицию с наименьшим объемом полиэдра, а атомы с бóльшим ионным радиусом заселяют позицию с наибольшим объемом полиэдра. На основании анализа заселенностей позиций боратов семейства $A_3M_2(\text{ВО}_3)_4$ предложено описание изоморфных замещений боратов с позиции фактора структурного разнообразия – замещающие атомы заселяют наиболее подходящую по размеру позицию.

4. На температурных зависимостях параметров элементарной ячейки боратов $\text{Ва}_3\text{Y}_2(\text{ВО}_3)_4$ и $\text{Ва}_3\text{Eu}_2(\text{ВО}_3)_4$ наблюдаются перегибы в интервалах $600\text{—}740$ °C и $500\text{—}640$ °C соответственно. Эти перегибы могут быть связаны с перераспределением катионов по позициям $M1$, $M2$ и $M3$ при повышении температуры. Перераспределение подтверждено с помощью уточнения методом Ритвельда кристаллической структуры $\text{Ва}_3\text{Y}_2(\text{ВО}_3)_4$ в интервале температур $600\text{—}800$ °C (40 точек).

5. Термическое расширение боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ максимально вдоль оси a и минимально в направлении c . Такой характер термического расширения может быть связан с расположением радикалов VO_3 , имеющих предпочтительную ориентировку в плоскости bc . В соответствии с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов с изолированными треугольными радикалами VO_3 , термическое расширение максимально в направлении, перпендикулярном предпочтительной ориентировки треугольников VO_3 .

6. Проведен анализ термического расширения семи боратов семейства $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$. Характер термического поведения шести боратов сходны. Отличие наблюдается у $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$, максимальное расширение в котором происходит вдоль оси b . Одну из решающих ролей в анизотропию термического расширения вносит расположение треугольных радикалов VO_3 . В борате $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ треугольники предпочтительно ориентированы в плоскости bc , а термическое расширение максимально по направлению, перпендикулярному к этой плоскости. В борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ предпочтительная ориентировка треугольников различна: половина треугольников преимущественно ориентирована в плоскости bc и половина – в ac , что может вносить свой вклад в максимальное расширение вдоль оси b . Проведенный анализ изменения длин связей в боратах $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ позволил установить, что в борате $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ при повышении температуры увеличиваются длинные связи $M1-O4$, $M2-O4$, ориентированные вдоль оси a , а в борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ – $M1-O5$, $M2-O3$, $M3-O4$, ориентированные вдоль b . Проведен анализ поведения двугранного угла $O6-O7-O1-O4$ для боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ при повышении температуры. Из-за малого ионного радиуса Ca , координационное окружение меньше, характер сочленения полиэдров отличается. Поскольку полиэдрическая связь через грани прочнее реберной, термическое расширение вдоль оси b для $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ меньше, чем для $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$.

7. Исследованы люминесцентные и термолюминесцентные свойства концентрационной серии $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4: \text{Er}^{3+}$ ($x = 0—0.3$). Оптимальная концентрация иона-активатора составляет $x = 0.1$. При повышении температуры интенсивность люминесценции боратов уменьшается. Исследованные бораты (люминофоры) могут найти применение в качестве флуоресцентных термометров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам синтеза и исследований активированных и со-активированных боратов на основе двух боратных матриц $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ получены 7 серий новых твердых растворов (42 состава) – перспективных люминесцентных материалов, уточнено 9 кристаллических структур, структурные данные подтверждаются спектрами комбинационного рассеяния света двух серий твердых растворов, инфракрасными спектрами одной серии. Изучено термическое расширение трех боратов, проведен комплексный термический анализ одного бората, изучены спектры термолюминесценции одной серии твердых растворов и спектры люминесценции 7 серий. Выделены следующие основные результаты:

1. Впервые кристаллизацией из стеклокерамики получено 6 серий твердых растворов (32 состава) на основе боратной матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, активированной и со-активированной ионами REE^{3+} : $\text{BaBi}_{2-x-y-z}REE_{x,x,z}\text{B}_2\text{O}_7$ ($REE = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$).

1.1. Установлены области существования непрерывных твердых растворов: $\text{BaBi}_{2-x}REE_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{Eu}} = 0—0.45$, $x_{\text{Sm}} = 0—0.35$, $x_{\text{Tb}} = 0—0.45$) и $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{Eu}} + y_{\text{Sm}} = 0—0.45$), $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{Eu}} + y_{\text{Sm}} = 0—0.375$), $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{Eu}} + y_{\text{Tb}} + z_{\text{Tm}} = 0—0.475$). Таким образом, со-активация кристаллической матрицы позволила расширить области смесимости твердых растворов.

1.2. Уточнено 8 кристаллических структур боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.3, 0.4$) по монокристалльным данным. На основании уточнения заселенностей кристаллографических позиций установлена закономерность распределения атомов REE^{3+} по структурным позициям при изоморфном замещении: бóльшие по размеру атомы Sm и Eu замещают атомы Bi в позициях *M1* и *M2* с наибольшими объемами полиэдров, тогда как атомы Tb с наименьшим ионным радиусом занимают позицию *M3* с наименьшим объемом полиэдра. Спектры комбинационного рассеяния света дополнительно подтверждают разупорядоченную модель кристаллической структуры.

1.3. Изучено термическое расширение бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$, выявлены перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки при температуре 450 °С. Сопоставлено термическое расширение боратов $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$. Наличие перегиба на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки в борате, активированном Sm^{3+} и отсутствие подобного у исходной кристаллической матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, позволяет связывать эти перегибы с перераспределением по позициям катионов Bi и Sm.

1.4. Измерены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции всех серий твердых растворов, определены оптимальные концентрации иона-активатора для всех исследованных концентрационных серий: $\text{BaBi}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.7}\text{Tb}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.75}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.7}\text{Eu}_{0.15}\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$. Со-активация кристаллической матрицы позволила повысить оптимальные концентрации ионов-активаторов. Получены перспективные настраиваемые фотолюминофоры для светодиодов белого свечения.

2. Синтезирована новая серия твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.01—0.3$) и бораты $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ кристаллизацией из расплава (9 составов).

2.1. Впервые уточнена кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ в анизотропном приближении, в том числе распределение катионов по позициям по монокристалльным данным. Выявлена закономерность в изоморфном замещении боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$). Атомы сорта M с меньшим ионным радиусом, в большей степени заселяют позицию $M3$ с наименьшим объемом полиэдра, тогда как позиция $M2$ с наибольшим объемом в большей степени заселяется щелочноземельными катионами (атомами сорта A). Предложено описание изоморфных замещений боратов представленного семейства с позиции фактора структурного разнообразия. Измеренные спектры комбинационного рассеяния света и инфракрасные спектры подтверждают разупорядочение кристаллической структуры твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.0—0.3$).

2.2. Изучено термическое расширение боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, выявлены перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки в температурных интервалах 500–640 °С и 600–740 °С соответственно. На основании уточнения кристаллической структуры в борате $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, в широком интервале температур (40 точек), установлено, что подобные перегибы, наблюдаемые в боратах семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$), связаны с перераспределением катионов по позициям при повышении температуры.

2.3. Анализ термического расширения семи боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$) демонстрирует, что бораты, изучаемые в настоящей работе и из литературных источников, имеют максимальное термическое расширение вдоль оси a , за исключением бората $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, у которого оно максимально вдоль оси b . С целью выявления причин различий в характере термического расширения боратов, проведен анализ изменения средних длин связей, двугранных углов и анализ углов между плоскостями треугольников BO_3 и плоскостями ab , bc , ac в боратах $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$. При повышении температуры длины связей $M1-O4$ и $M3-O3$ в борате

$\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$, ориентированные вдоль оси a , увеличиваются, а в борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ – уменьшаются. Кроме того, значение длины связи $M1\text{--}O4$ слишком велико (2.9 \AA), соответственно, эта связь является слабой. В борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ происходит увеличение длин связей $M3\text{--}O4$, ориентированных вдоль оси b , тогда как они не изменяются в борате $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$. Такое изменение длин связей приводит к увеличению двугранного угла $O6\text{--}O7\text{--}O1\text{--}O4$ в борате $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ и его уменьшению в борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$. В борате $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ углы между треугольниками $\text{V}1\text{O}_3$, $\text{V}2\text{O}_3$ и $\text{V}3\text{O}_3$ и плоскостью bc минимальны, соответственно, треугольные радикалы VO_3 имеют предпочтительную ориентировку в плоскости bc . В борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ треугольники $\text{V}1\text{O}_3$ и $\text{V}2\text{O}_3$ преимущественно ориентированы вдоль плоскости bc , а $\text{V}3\text{O}_3$ – вдоль ac . Отличие в ориентировке треугольных радикалов VO_3 в борате $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ также может вносить вклад в характер термического расширения, вдоль оси b .

2.4. Изучены люминесцентные и термолюминесцентные свойства твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$. Оптимальная концентрация иона-активатора составляет $x = 0.1$. При повышении температуры наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции. Получены перспективные люминесцентные термометры.

По материалам настоящего исследования опубликованы следующие работы, индексируемые в ведущих научных изданиях WoS и Scopus, а также включенные в перечень ВАК:

- 1) Demina S.V., Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Bubnova R.S., Biryukov Y.P., Firsova V.A., Filatov S.K. (2023) Synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal expansion of $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0\text{--}0.3$) solid solutions // *Ceramics. Int.* 2023. Vol. 49. P. 6459–6469.
- 2) Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Avdontseva M.S., Demina S.V., Filatov S.K. Novel red-emitting color-tunable phosphors $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0\text{--}0.40$): study of the crystal structure and luminescence // *Journal of Solid State Chemistry.* 2022. Vol. 307. P. 122837.
- 3) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термическое расширение бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ // *Физика и химия стекла.* 2021. С. 47(6). С.1–6.

Перечень сокращений и условных обозначений

в.е. – валентные единицы

ДСК – Дифференциально-сканирующая калориметрия

ИКС – Инфракрасная спектроскопия

КТР – коэффициент термического расширения

КРС – Комбинационное рассеяние света

к.ч. – координационное число (координационное окружение атома)

пр. гр. – пространственная группа

ПЭЯ – параметры элементарной ячейки

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

с. т. – структурный тип

ТГ – термогравиметрия

УФ-диапазон – диапазон ультрафиолетового излучения

АЕ (alkaline earth metals) – условное обозначения щелочноземельных металлов

СIE (фр. Commission internationale de l'éclairage) – Международная комиссия по освещению

cif (crystal structure information file) – файл расширения .cif с данными о кристаллической структуре

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) – база структурных данных неорганических соединений

REE (rare earth elements) – условное обозначения редкоземельных элементов

RGB (red, green, blue – красный, зелёный, синий) – аддитивная цветовая модель, как правило, описывающая способ синтеза цвета для цветовоспроизведения

wLED (white light emitting diode) – светодиод белого свечения

Список литературы

1. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. RietveldToTensor: Программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 1. С. 48–60.
2. Бубнова Р.С. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. 2008. Вып. СПб Наука. 760 с.
3. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К. Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2V_2O_7$ // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 4. С. 469–482.
4. Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термическое расширение бората $Ba_3Eu_2(VO_3)_4$ // Физика и химия стекла. 2021. С. 47(6). С.1–6.
5. Егорышева А. В., Володин В. Д., Миленов Т. Стеклообразования в системах $CaO-Bi_2O_3-V_2O_5$ и $SrO-Bi_2O_3-V_2O_5$ // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1920–1927.
6. Корзанов В. С., Шульгина Н. П. Химия редких, рассеянных и редкоземельных элементов. 2007. Пермский университет. 101 с.
7. Постолов В. С. Бендерская Л. П. Синтез и исследование люминесцентных свойств смешанных боратов РЗЭ и щелочноземельных металлов // Сб. науч. тр. ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ. Т. 12. С. 84–87.
8. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). Т. 1. Кн. 1. 1959. Изд. Томского университета. 521 с.
9. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990, 288 с.
10. Шаблинский А. П., Дроздова И. А., Волков С. Н., Кржижановская М. Г., Бубнова Р. С. Получение и исследование стеклокерамики в системе $Sr_{1-x}Ba_xBi_2V_2O_7$ // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 886–889.
11. Шаблинский А. П., Бубнова Р. С., Филатов С. К. Кристаллическая структура и термическое расширение твердого раствора $Sr_{1.5}Ba_{1.5}Bi_2(VO_3)_4$ // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 6. С. 773–782.
12. Abdullaev G. K., Mamedov K. S. Crystal structure of the binary orthoborate of erbium and strontium $Sr_3Er_2(VO_3)_4$ // A division of Plenum Publishing Corporation, 1976. P. 166–168.

13. Aizawa H., Takei K., Katsumata T., Komuro S., Morikawa T., Ishizawa H., Toba E. Development of erbium-doped silica sensor probe for fiber-optic fluorescence thermometer // *Review of Scientific Instruments*. 2005. Vol. 76. № 5.
14. Arefiev A. V., Shatskiy A., Podborodnikov I. V., Bekhtenova A., Litasov K.D. The System K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ at 3 GPa: Implications for Carbonatite Melt Compositions in the Shallow Continental Lithosphere // *Minerals*. 2019a. Vol. 9. № 5. P. 296.
15. Arefiev A. V., Shatskiy A., Podborodnikov I. V., Litasov K.D. The K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ System at 6 GPa: Implications for Diamond Forming Carbonatitic Melts // *Minerals*. 2019b. Vol. 9. № 9. P. 558.
16. Arun Kumar R., Arivanandhan M., Hayakawa Y. Recent advances in rare earth-based borate single crystals: Potential materials for nonlinear optical and laser applications // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2013. Vol. 59. № 3. P. 113–132.
17. Bambauer H. U., Kindermann B. Darstellung und kristallographische Daten von Orthoboraten $(SE)_2Ca_3[BO_3]_4$ // *Z Kristallogr Cryst Mater*. 1978. V. 147. № 1–4. P. 63–74.
18. Barbier J, Penin N., Denoyer A., Cranswick L. M. D. $BaBiBO_4$, a novel non-centrosymmetric borate oxide // *Solid State Sciences*. 2005. Vol. 17, № 12. P. 3130–3136.
19. Barbier J., Cranswick L. M. D. The non-centrosymmetric borate oxides, $MBi_2B_2O_7$ ($M=Ca, Sr$) // *J Solid State Chem*. 2006. Vol. 179. № 12. P. 3958–3964.
20. Brögger. Geologiska Föeningens I Stockholm // *Förhandlingar, Stockholm*. 1887. P. 255.
21. Brown, I. D. The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding // *Structure and Bonding in Crystals*. 1981. Vol. 3. P. 49–72.
22. Bubnova R. S., Krivovichev S. V., Filatov S. K., Egorysheva A. V., Kargin Y. F. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a new bismuth barium borate, $BaBi_2B_4O_{10}$ // *J Solid State Chem*. 2007. Vol. 180. № 2. P. 596–603.
23. Bubnova R. S., Filatov S. K. High-Temperature borate crystal chemistry // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2013. Vol. 288. № 9. P. 395–427.
24. Burns P. S., Grice J. D., Hawthorne F. C. Borate Minerals. I. Polyhedral clusters and fundamental building blocks // *Can. Miner*. 1995. Vol. 33. P. 1131–1151.
25. Cai G. M., Li M., Liu J., Jin S. F., Wang W. Y., Zheng F., Chen, X. L. Crystal structure and Eu^{3+}/Tb^{3+} doped luminescent properties of a new borate $Ba_3BiB_9O_{18}$ // *Mater Res Bull*. 2009. Vol. 44. № 12. P. 2211–2216.

26. Callegari A, Caucia F, Mazzi F, Oberti R, Ottolini L, Ungaretti L. The crystal structure of peprossiite-(Ce), an anhydrous *REE* and Al mica-like borate with square-pyramidal coordination for Al // *American Mineralogist*. 2000. P. 586–593.
27. Chen C., Li R. The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality nlo crystals in the borate series // *Int Rev Phys Chem*. 1988. Vol. 8. № 1. P. 65–91.
28. Chen X., Zhao L., Chang X., Xiao W. Syntheses, crystal structures, vibrational spectra, and luminescent properties of $M_3Eu_2(BO_3)_4$ ($M = Ba, Sr$) // *J Solid State Chem*. 2020. P. 283.
29. Clark J R. The crystal structure of tunellite, $SrB_6O_9(OH)_2 \cdot 3H_2O$ // *American Mineralogist*. 1964. P. 1549–1568.
30. Cong R., Zhou Z., Li Q., Sun J., Lin J., Yang T. Approaching the structure of $REBaB_9O_{16}$ ($RE =$ rare earth) by characterizations of its new analogue $Ba_6Bi_9B_{79}O_{138}$ // *J Mater Chem C Mater*. 2015. Vol. 3. № 17. P. 1–7.
31. Della V. G, Parodi G C, Mottana A, Chaussidon M. Peprossiite-(Ce), a new mineral from Campagnano (Italy): the first anhydrous rare-earth-element borate // *European Journal of Mineralogy*. 1993, 53–58.
32. Demina S.V., Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Bubnova R.S., Biryukov Y.P., Firsova V.A., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal expansion of $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$ ($x = 0–0.3$) solid solutions // *Ceramics. Int*. 2023. Vol. 49. P. 6459–6469.
33. Erd R C, Morgan V, Clark J R. Tunellite, a new hydrous strontium borate from the Kramer Borate District, California, U.S. // *Geological Survey Professional Paper*. 1961. P. 294–297.
34. Filatov S. K., Bubnova R. S. Isomorphism and related crystallochemical phenomena (experiment of systematics) // *Zapiski VMO*. 1983. Vol. 112. P. 552–556.
35. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie // *Naturwissenschaften*. 1926. Vol. 14. № 21. P. 477–485.
36. Grew, E. S., Hystad, G., Hazen, R. M., Krivovichev, S. V., Gorelova, L. A. How many boron minerals occur in Earth's upper crust? // *American Mineralogist*. 2017. Vol 102. № 8. P. 1573–1587.
37. Grice J D, Van V. J, Dunn P J, Newbury D E, Etz E S, Nielsen C H. Moydite (Y,REE) $[B(OH)_4](CO_3)$, a new mineral species from the Evans-Lou pegmatite, Quebec // *The Canadian Mineralogist*. 1986. P. 665–673.

38. Guo F., Han J., Cheng S., Yu S., Yang Z., Pan S. Transformation of the B–O Units from Corner-Sharing to Edge-Sharing Linkages in $BaMBO_4$ ($M = Ga, Al$) // *Inorg Chem.* 2019. Vol. 58. № 12. P. 8237–8244.
39. Hawthorne, F.C., Burns P.C., Grice J.D. The crystal chemistry of boron // *Rev. Miner.*, 1996. P. 41–116.
40. He L., Wang Y. Synthesis of $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ and its photoluminescence under UV and VUV excitation // *J Alloys Compd.* 2007. T. 431. № 1–2. P. 226–229.
41. Hoffmann C, Armbruster T, Kunz M. Structure refinement of (001) disordered gaudefroyite $Ca_4Mn_3[(BO_3)_3(CO_3)O_3]$: Jahn-Teller-distortion in edge-sharing chains of MnO_6 octahedra // *European Journal of Mineralogy.* 1997. P. 7–19.
42. Höpfe H. A., Kazmierczak K., Grumbt C., Schindler L., Schellenberg I., Pöttgen, R. The Oxonitridoborate $Eu_5(BO_{2.51(7)}N_{0.49(7)})_4$ and the Mixed-Valent Borates $Sr_3Ln_2(BO_3)_4$ ($Ln = Ho, Er$) // *Eur J Inorg Chem.* 2013. № 31. P. 5443–5449.
43. Huang X., Han S., Huang W., Liu, X. Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters // *Chem Soc Rev.* 2013. Vol. 42. № 1. P. 173–201.
44. Huppertz H. High-Pressure Preparation, Crystal Structure, and Properties of $RE_4B_6O_{15}$ ($RE = Dy, Ho$) with an Extension of the “Fundamental Building Block”-Descriptors // *Zeitschrift für Naturforschung B.* 2003. Vol. 58. № 4. P. 278–290.
45. Huppertz H., Eltz B. Multianvil High-Pressure Synthesis of $Dy_4B_6O_{15}$: The First Oxoborate with Edge-Sharing BO_4 Tetrahedra // *J Am Chem Soc.* 2002. Vol. 124. № 32. P. 9376–9377.
46. Jouravsky G, Permingeat F. La gaudefroyite, une nouvelle espèce minérale // *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie.* 1964. P. 216–229.
47. Juansheng S. Lighting appliance capable of adjusting color temperature and its adjusting method // 2004.
48. Khamaganova T. N. Crystal structures $Ba_3TR_2(BO_3)_4$ ($TR = La, Pr$) // *Kristallografiya.* 1990. P. 856–860.
49. Konidakis I., Karagiannaki A., Stratakis E. Advanced composite glasses with metallic, perovskite, and two-dimensional nanocrystals for optoelectronic and photonic applications // *Nanoscale.* 2022. Vol. 14. № 8. P. 2966–2989.
50. Kosyl K. M., Paszkowicz W., Shekhovtsov A. N., Kosmyna M. B., Antonowicz J., Olczak A., Fitch A. N. Variation of cation distribution with temperature and its consequences on thermal expansion for $Ca_3Eu_2(BO_3)_4$ // *Acta Cryst. B.*, 2020. P. 554–562.

51. Kosyl K. M., Paszkowicz W., Minikayev R., Shekhovtsov A. N., Kosmyna M. B., Chrunik M., Fitch A. N. Site-occupancy scheme in disordered $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$: a dependence on rare-earth (RE) ionic radius // *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater.* 2021. T. 77. № 3. C. 339–346.
52. Krivovichev S. V., Bubnova R. S., Volkov S. N., Krzhizhanovskaya M. G., Egorysheva A. V., Filatov, S. K. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a novel layered borate, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ // *J Solid State Chem.* 2012. Vol. 196. P. 11–16.
53. Leonyuk N. I. Growth of new optical crystals from boron-containing fluxed melts // *Crystallography Reports.* 2008. Vol. 53. № 3. P. 511–518.
54. Leonyuk N. I., Maltsev V. V., Volkova E. A. Crystal Chemistry of High-Temperature Borates // *Molecules.* 2020. Vol. 25. № 10. P. 2450.
55. Li, C., Chen, J., Gu, F., Hu, Y. Method for preparing long persistence luminescent material with high initial fluorescent intensity // 2008a.
56. Li, G.-H., Yang, N., Guo, J.-G., Wang, Z.-L., Cai, G.-M., Wang, X.-J. Efficient and stable $\text{Sr}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ red phosphor benefiting from low symmetry and distorted local environment // *Dalton Transactions.* 2020. Vol. 49. № 10. P. 3260–3271.
57. Li J., Yan H., Liu W., Yan F., Hu J. Luminescent properties of new bluish white $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes // *Optoelectronics and advanced materials-rapid communications.* 2017. Vol. 11. № 3–4. P. 232–235.
58. Li J., Yan H., Yan F. A novel high color purity blue-emitting phosphor: $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ // *Materials Science and Engineering: B.* 2016a. Vol. 209. P. 56–59.
59. Li J., Yan H., Yan F. Luminescence properties of a novel orange–red $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for near-UV pumped W-LEDs // *Optik (Stuttg).* 2016b. Vol. 127. № 10. P. 4541–4544.
60. Li, P., Yang, Z., Wang, Z., Guo, Q. White-light-emitting diodes of UV-based $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$ and luminescent properties // *Mater Lett.* 2008. Vol. 62. № 10–11. P. 1455–1457.
61. Li Z., Pian Q., Li L., Sun Y., Zheng S. Luminescence properties of $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ orange-red phosphor // *Optik (Stuttg).* 2018. Vol. 161. PC. 38–43.
62. Li X. Z., Wang C., Chen X. L. Syntheses, Thermal Stability, and Structure Determination of the Novel Isostructural $\text{RBA}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ (R = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) // *Inorg Chem.* 2004. Vol. 43. № 26. P. 8555–8560.
63. Liebau F. Structural chemistry of silicates. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag. 1985. P. 347.

64. Lin C. C., Liu R.-S. Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes // *J Phys Chem Lett.* 2011. Vol. 2. № 11. P. 1268–1277.
65. Lin F. L., Huang J. H., Chen Y. J., Gong X. H., Lin Y. F., Luo Z. D., Huang Y. D. Polarized spectral properties and 1.5-1.6 μm laser operation of Er: $\text{Sr}_3\text{Yb}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Opt Mater (Amst).* 2013. Vol. 35. № 12. P. 2314–2319.
66. Lin Y.-J., Liu W.-C., Liu Y.-H., Lee G.-H., Chien S.-Y., Chiu C.-W. A linear Di-coordinate boron radical cation // *Nat Commun.* 2022. Vol. 13. № 1. P. 7051.
67. Logvinova A.M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A.A., Ugap'eva S.S., Sobolev N. V. Carbonatite melt in type Ia gem diamond // *Lithos.* 2019. Vol. 342–343. P. 463–467.
68. Ma P., Chen J., Hu Z., Lin Z., Wang, G. Structure of $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Materials Research Innovations.* 2005. Vol. 9. № 3. P. 9–11.
69. Ma P., Lin Z., Wang G. Growth and optical properties of Yb^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Opt Mater (Amst).* 2007. Vol. 29. № 11. P. 1553–1556.
70. Manzani D., Petrucci J.F. S., Nigoghossian K., Cardoso A.A., Ribeiro S.J.L. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass // *Sci Rep.* 2017. Vol. 7. P. 41596.
71. Mill B. V., Tkachuk A.M., Belokoneva E.L., Ershova G.I., Mironov D.I., Razumova I.K. Spectroscopic studies of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}\text{-Nd}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Y, La, Gd}$) crystals // *J Alloys Compd.* 1998. T. 275–277.
72. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J Appl Crystallogr.* 2011.
73. Mutailipu M., Zhang M., Li H., Fan X., Yang Z., Jin S., Wang G., Pan S. $\text{Li}_4\text{Na}_2\text{CsB}_7\text{O}_{14}$: a new edge-sharing $[\text{BO}_4]^{5-}$ tetrahedra containing borate with high anisotropic thermal expansion // *Chemical Communications.* 2019a. Vol. 55. № 9. P. 1295–1298.
74. Mutailipu M., Zhang M., Yang Z., Pan S. Targeting the Next Generation of Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials: Expanding from Borates to Borate Fluorides to Fluorooxoborates // *Acc Chem Res.* 2019b. Vol. 52. № 3. P. 791–801.
75. Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // *Nature.* 1991. Vol. 353. № 6346. P. 746–748.
76. Nikolenko E.I., Sharygin I.S., Alifirova T.A., Korsakov A. V., Zelenovskiy P.S., Shur V.Ya. Graphite-bearing mineral assemblages in the mantle beneath Central Aldan superterrane of North Asian craton: combined confocal micro-Raman and electron microprobe characterization // *Journal of Raman Spectroscopy.* 2017. Vol. 48. № 11. P. 1597–1605.

77. Noeth H., Staudigl R., Wagner H. U. Contributions to the chemistry of boron. 121. Dicoordinate amidoboron cations // *Inorg Chem*. 1982. Vol. 21. № 2. P. 706–716.
78. OxfordDiffraction. CrysAlisPRO // Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England. 2015.
79. Palkina K. K., Kuznetsov V. G., Moruga L. G. Crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_4$ // A division of Plenum Publishing Corporation. 1974. P. 988–992.
80. Pan S., Hu Z., Lin Z., Wang G. Growth and optical properties of Yb^{3+} -doped α - $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystal // *J Cryst Growth*. 2004. Vol. 263. № 1–4. P. 214–217.
81. Pan S., Wang G. Structure of Low Temperature Phase β - $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ Crystal // *Jiegou Huaxue*. 2003. Vol. 22. № 2. P. 16–19.
82. Pan Z., Cong H., Yu H., Tian L., Yuan H., Cai H., Zhang H., Huang H., Wang J., Wang Q., Wei Z., Zhang Z. Growth, thermal properties and laser operation of $\text{Nd}:\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$: A new disordered laser crystal // *Opt Express*. 2013. Vol. 21. № 5. P. 6091–6100.
83. Petříček V., Dušek M., Plášil J. Crystallographic computing system Jana2006: Solution and refinement of twinned structures // *Z Kristallogr Cryst Mater*. 2016. Vol. 231. № 10.
84. Pyle J. M., Haggerty S. E. Silicate-carbonate liquid immiscibility in upper-mantle eclogites: Implications for natrosilicic and carbonatitic conjugate melts // *Geochim Cosmochim Acta*. 1994. Vol. 58. № 14. P. 2997–3011.
85. Rashchenko S. V., Ignatov M., Shatskiy A., Arefiev A., Litasov K.D. Coupling between Cation and Anion Disorder in β - $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ // *SSRN*. 2022.
86. Reddy V. B., Northrop S. K. Process for Producing Electroluminescent Phosphor With Increased Efficiency // 2000.
87. Reuther C., Möckel R., Götze J., Hengst M., Heide G. Synthesis and optical characterization of Gd-neso-borate single crystals // *Chemie der Erde*. 2015. Vol. 75. № 3. P. 317–322.
88. Sasaki A., Himeda A., Konaka H., Muroyama N. Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL // *Rigaku J*. 2010. Vol. 26. P. 10–14.
89. Sasaki, T., Mori, Y., Yoshimura, M., Yap, Y.K., Kamimura, T. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2000. Vol. 30. № 1–2. P. 1–54.
90. Schubert D. M. Borates in Industrial Use // *Group 13 Chemistry III: Industrial Applications* 2003. P. 1–40.

91. Shablinskii, A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E. Novel $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties // *Solid State Sci.* 2017. Vol. 70. P. 93–100.
92. Shablinskii, A.P., Kolesnikov I.E, Bubnova R.S. A novel thermally stable $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for solid state lighting application // *J Lumin.* 2019. Vol. 216. 116714
93. Shablinskii A. P., Povolotskiy, A. V., Kolesnikov I. E., Biryukov Y. P., Bubnova R. S., Avdontceva M. S., Demina S. V., Filatov S. K. Novel red-emitting color-tunable phosphors $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0-0.40$): Study of the crystal structure and luminescence // *J Solid State Chem.* 2022. Vol. 307. P. 122837.
94. Shablinskii A. P., Povolotskiy A. V, Yuriev A., Bubnova R. S., Kolesnikov I. E., Filatov S. K. Novel $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal expansion // *Solid State Sci.* 2020. 106. 106280.
95. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. A32. № 5. P. 925–945.
96. Shatsky V., Zedgenizov D., Ragozin A., Kalinina, V. Silicate Melt Inclusions in Diamonds of Eclogite Paragenesis from Placers on the Northeastern Siberian Craton // *Minerals.* 2019. Vol. 9. № 7. P. 412.
97. Shen K. K., Kochesfahani S., Jouffret F. Zinc borates as multifunctional polymer additives // *Polym Adv Technol.* 2008. Vol. 19. № 6. P. 469–474.
98. Shoji Y., Tanaka N., Mikami K., Uchiyama M., Fukushima T. A two-coordinate boron cation featuring C–B–C bonding // *Nat Chem.* 2014. Vol. 6. № 6. P. 498–503.
99. Sobolev N. V., Shatsky V. S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature.* 1990. Vol. 343. № 6260. P. 742–746.
100. Soler-Carracedo K., Martín I.R., Lahoz F., Vasconcelos H.C., Lozano-Gorrín A.D., Martín L.L., Paz-Buclatin F.: $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped nanogarnet as an optical FIR based thermometer for a wide range of high and low temperatures. // *J Alloys Compd.* 2020. Vol. 847. P. 156541.
101. Strunz H. Classification of borate minerals // *European Journal of Mineralogy.* 1997. Vol. 9. № 1. P. 225–232.
102. Su Q., Pei Z., Chi L., Zhang H., Zhang Z., Zou F. The yellow-to-blue intensity ratio (Y/B) of Dy^{3+} emission // *J Alloys Compd.* 1993. Vol. 192. № 1–2. P. 25–27.

103. Sun S., Wei Q., Lou F., Huang Y., Yuan F., Zhang L., Lin Z. A promising ultrafast pulse laser crystal with a disordered structure: $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ // *CrystEngComm*. 2017. Vol. 19. № 12. P. 1620–1626.
104. Tang Z. B. Xu C. L., Wei X. R., Zhang X. G., Chen Y. B. Improved photoluminescence intensity and thermal stability brought by increasing Eu^{3+} content in $\text{KBaY}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ solid-solution phosphors // *J Alloys Compd*. 2017. Vol. 695. P. 2745–2750.
105. Tsuno K., Dasgupta R., Danielson L., Richter, K. Flux of carbonate melt from deeply subducted pelitic sediments: Geophysical and geochemical implications for the source of Central American volcanic arc // *Geophys Res Lett*. 2012. Vol. 39. № 16.
106. Tu C., Wang Y., You Z., Li J., Zhu Z., Wu B. The growth and spectroscopic characteristics of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ laser crystal // *J Cryst Growth*. 2004a. Vol. 260. № 3–4. P. 410–413.
107. Tu C., Wang Y., You Z., Li J., Zhu Z., Wu B. Growth and spectroscopic characteristics of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}^{3+}$ laser crystal // *J Cryst Growth*. 2004b. Vol. 265. № 1–2. P. 154–158.
108. Volkov S. N., Bubnova R. S., Shorets O. Y., Ugol'kov V. L., Filatov S. K. Crystal structure and strong uniaxial negative thermal expansion of $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ borate // *Inorg Chem Commun*. 2020. Vol. 122. P. 108262.
109. Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ // *Z Kristallog*. 2013. Vol. 288. № 9. P. 436–443.
110. Volkov S.N., Bubnova R.S., Zaleskii V.G., Egorysheva A. V., Volodin V.D., Filatov S.K. Thermal behavior of borate BaBiBO_4 // *Glass Physics and Chemistry*. 2015. Vol. 41. № 6. P. 622–629.
111. Wang Y., Tu C., Huang, C., You Z. Study of crystal $\text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ // *J Mater Res*. 2004. Vol. 19. № 4. P. 1203–1207.
112. Wang Y., Tu C., You Z., Li J., Zhu Z., Jia G., Lu X., Wu B. Optical spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$ laser crystal // *J Mod Opt*. 2006. Vol. 53. № 8. P. 1141–1148.
113. Wei B., Hu Z., Lin Z., Zhang L., Wang G. Growth and spectral properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // *J Cryst Growth*. 2004. Vol. 273. № 1–2. P. 190–194.
114. Wei Y., Tu C., Jia G., You Z., Wang H., Yang F., Lu X., Li J., Zhu Z., Wang Y. Spectroscopic properties of Tm^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Solid State Commun*. 2006. Vol. 140. № 5. P. 230–235.

115. West. Solid state chemistry and its applications. 1984. John Wiley & Sons. 742 p.
116. Wu L., Bai Y., Wu L., Yi H., Kong Y., Zhang Y., Xu J. Sm³⁺ and Eu³⁺ codoped SrBi₂B₂O₇: a red-emitting phosphor with improved thermal stability // RSC Adv. 2017. Vol. 7. № 2. P. 1146–1153.
117. Wu Y., Yao J.-Y., Fu P.-Z. Potassium zinc borate, KZnB₃O₆ // Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online. 2010. Vol. 66. № 5. P. i45–i45.
118. Xia Z., Liu Q. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs // Prog Mater Sci. 2016. Vol. 84. P. 59–117.
119. Yan J. F., Hong H. Y. P. Crystal structure of a new mini-laser material, Nd₂Ba₃(BO₃)₄ // Mater Res Bull. 1987a. Vol. 22. № 10. P. 1347–1353.
120. Ye, S., Xiao, F., Pan, Y.X., Ma, Y.Y., Zhang, Q.Y. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2010. Vol. 71. № 1. P. 1–34.
121. Yu Y., Zhao J., Bayly A. E. Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations // Chin J Chem Eng. 2008. Vol. 16. № 4. P. 517–527.
122. Yuan H., Wang L., Ma Y., Dou X., Han W., Xu H., Liu J., Pan Z. Anisotropy in spectroscopic and laser properties of Yb: Sr₃La₂(BO₃)₄ disordered crystal // Opt Mater Express. 2017. Vol. 7. № 9. P. 3251.
123. Zhang, W., Chen, X., Bai, S. Phase transitions and microwave dielectric properties of Bi₃NbO₇ ceramics with Bi₄B₂O₉ addition // Ceram Int. 2013. Vol. 39. № 4. P.3957–3963.
124. Zhang Y., Li Y. Red photoluminescence and crystal structure of Sr₃Y₂(BO₃)₄ // J Alloys Compd. 2004. Vol. 384. № 1. P. 88–92.
125. Zhao S., Yao J., Zhang G. Ba₃Y₂B₆O₁₅, a novel cubic borate // Acta Crystallogr C. 2011. Vol. 67. № 7. P. 39.

Иные публикации с основными научными результатами диссертации

- 126) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К. Новые люминофоры на основе боратов $BaBi_2B_2O_7$, активированные и со-активированные атомами REE^{3+} // XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии, г. Санкт-Петербург. 17.06.2024–21.06.2024.
- 127) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К. Кристаллические структуры и люминесцентные свойства новых серий твердых растворов на основе $BaBi_2B_2O_7$ // XIV Всероссийская научная конференция "Минералы: строение, свойства, методы исследования" с молодежной школой, г. Екатеринбург. 28.05.2024–01.06.2024.
- 128) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Бирюков Я.П., Колесников И.Е., Авдонцева М.С., Филатов С.К. Новые люминофоры на основе боратов $BaBi_2B_2O_7$, допированных и содопированных атомами REE^{3+} // Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS-2024 с международным участием, г. Москва. 23.04.2024–26.04.2024.
- 129) Демина С.В. Термическое расширение, кристаллические структуры и люминесцентные свойства новых люминофоров на основе твердых растворов $BaBi_2B_2O_7$, активированных ионами REE^{3+} ($REE = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}$) // Тез. докл. 62-й Международной научной студенческой конференции «МНСК-2024», г. Новосибирск. 17.04.2024–23.04.2024.
- 130) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Бирюков Я.П., Филатов С.К. Новые люминофоры на основе Ва-содержащих боратов редких земель и висмута: кристаллическая структура, термическое расширение // XXI Молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г. Санкт-Петербург, ИХС РАН. 05.12.2023–07.12.2023. С. 51
- 131) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К. Новые люминофоры на основе Ва-содержащих боратов редких земель и висмута для светодиодов wLED // Современные тенденции развития функциональных материалов, г. Сочи, Университет "Сириус". 07.11.2023–09.11.2023.

- 132) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Колесников И.Е., Бирюков Я.П., Филатов С.К. Красноизлучающие люминофоры на основе Ва-содержащих боратов редких земель и висмута, кристаллическая структура, термическая стабильность // Тез. докл. X Всероссийской конференции (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов», г. Санкт-Петербург, ИХС РАН. 25.09.2023–28.09.2023. С. 96–97.
- 133) Демина С.В. Термическое поведение и люминесцентные свойства новых красноизлучающих люминофоров на основе твердых растворов $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} , Sm^{3+} // Тез. докл. 61-й Международной научной студенческой конференции «МНСК-2023». г. Новосибирск, НГУ. 17.04.2023–26.04.2023.
- 134) Demina S.V., Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K. Eu-Sm co-doped borates of rare-earths elements // Тез. докл. Geological International Student Summit «GISS». г. Санкт-Петербург, СПбГУ. 2023. С. 257–258.
- 135) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К. Новые красноизлучающие люминофоры на основе Ва-содержащих боратов Вi и редких земель // Тез. докл. XVII Курчатовской междисциплинарной молодёжной научной школы. г. Москва, НИЦ Курчатовский институт. 20.03.2023–23.03.2023.
- 136) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К. Новые красноизлучающие люминофоры на основе твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ // Тез. докл. XX Молодежной научной конференции ИХС РАН «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение». г. Санкт-Петербург, ИХС РАН. 05.12.2022–06.12.2022. С. 46.
- 137) Демина С.В. Кристаллохимический дизайн новых твердотельных люминофоров на основе Ва-содержащих боратов редкоземельных элементов для LED светодиодов // Тез. докл. Молодежной международной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов». г. Сочи, Университет "Сириус". 16.11.2022–18.11.2022. С. 25.
- 138) Демина С.В. Кристаллохимический дизайн новых люминофоров на основе семейства $\text{Ba}_3\text{REE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ ($\text{REE} = \text{Y}, \text{Eu}$) // Тез. докл. 60-й Международной научной студенческой конференции «МНСК-2022». г. Новосибирск, НГУ. 10.04.2022–20.04.2022. С. 176.
- 139) Demina S.V., Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Avdontceva M.S., Filatov S.K. Novel red-emitting color-tunable phosphors $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0-0.40$): study of the crystal structure and luminescence //

- Тез. докл. Geological International Student Summit «GISS». г. Санкт-Петербург, СПбГУ. 2022.
- 140) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Колесников И.Я., Филатов С.К., Фирсова В.А. Термическое поведение, кристаллическая структура и фотолюминесценция боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ // Тез. докл. Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2021»). г. Москва, «Гиредмет». 08.12.2021–10.12.2021. С. 63-64.
- 141) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Колесников И.Я., Филатов С.К. Новые красноизлучающие люминофоры на основе твердых растворов $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ // Тез. докл. Второго международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова. г. Санкт-Петербург, ИХС РАН. 07.12.2021–08.12.2021. С. 69-70.
- 142) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Бирюков Я.П., Поволоцкий А.В., Колесников И.Е., Филатов С.К. Бораты $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$: Термическое поведение, кристаллическое строение, фотолюминесценция // Тез. докл. X Национальной кристаллохимической конференции. г. Черноголовка, институт проблем химической физики. 05.07.2021–09.07.2021. С. 115-116.
- 143) Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Колесников И.Е., Демина С.В., Поволоцкий А.В., Филатов С.К. Новые твердые растворы $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ для красноизлучающих фотолюминофоров: кристаллическое строение и оптические свойства // Тез. докл. X Национальной кристаллохимической конференции. г. Черноголовка, институт проблем химической физики. 05.07.2021–09.07.2021. С. 389-390.
- 144) Демина С.В. Новые твердые растворы $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ для красноизлучающих фотолюминофоров // Тез. докл. 59-ой Международной научной студенческой конференции «МНСК-2021». г. Новосибирск, НГУ. 12.04.2021–23.04.2021. С. 183-184.
- 145) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Бирюков Я.П., Поволоцкий А.В., Колесников И.Е., Филатов С.К. Термическое расширение, кристаллическое строение и фотолюминесценция боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ // Тез. докл. Конференции «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика». г. Москва, МГУ. 23.09.2021. С. 59-61.

- 146) Шаблинский А.П., Поволоцкий А.В., Демина С.В., Авдонцева М.С., Бубнова Р.С., Колесников И.Е., Филатов С.К. Красноизлучающий фотолуминофор $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$: синтез, строение, оптические свойства // Тез. докл. Конференции «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика». г. Москва, МГУ. 23.09.2021. С. 84.
- 147) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Бирюков Я.П., Поволоцкий А.В., Колесников И.Е., Филатов С.К. Бораты $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$: Er^{3+} и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$: термическое расширение, фотолуминесценция, кристаллическое строение // Тез. докл. XIX Всероссийской молодежной научной конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». г. Санкт-Петербург, ИХС РАН. 01.12.2020–03.12.2020. С. 146.
- 148) Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Бирюков Я.П., Филатов С.К. Бораты $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$: Er^{3+} и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$: синтез, термическое расширение // Тез. докл. Конференции и школы для молодых ученых «Терморентгенография и Рентгенография наноматериалов (ТРРН-4)». г. Санкт-Петербург, СПбГУ. 19.11.2020–21.11.2020. С. 60.
- 149) Шаблинский А.П., Демина С.В., Бубнова Р.С. Кристаллическая структура и термическое расширение бората $\text{Eu}_2\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ // Тез. докл. XVII Молодежной научной конференции и школы молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения академика РАН М.М. Шульца. СПб.: изд-во «ЛЕМА». г. Санкт-Петербург, ИХС РАН. 05.12.2019–06.12.2019. С. 116.
- 150) Демина С.В., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Бирюков Я.П., Филатов С.К. Кристаллическая структура и термическое расширение бората $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ // Тез. докл. Научных чтений, посвященных 70-летию кафедры кристаллографии МГУ, конф. «Кристаллохимия в пространстве и времени». г. Москва, МГУ. М.: изд-во «КДУ», «Добросвет». 29.11.2019. С. 48.

Приложение А

Таблица А 1 – Координаты атомов, эквивалентные параметры изотропного смещения (\AA^2) и заселенности для фотолюминофоров $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10; 0.20; 0.40$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Заселенность
$\text{BaBi}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_7$					
Ba1	0.333333	0.666667	0.1616 (4)	0.022 (2)	0.2793 (17)
Bi1	0.375 (3)	0.7369 (15)	0.19484 (13)	0.024 (2)	0.2033 (17)
Eu1'	0.375 (3)	0.7369 (15)	0.19484 (13)	0.024 (2)	0.037 (17)
Ba2	-0.333333	0.333333	0.0358 (6)	0.036 (2)	0.365 (7)
Bi2	-0.333333	0.333333	0.0057 (2)	0.0435 (12)	0.635 (7)
Ba3	-0.333333	0.333333	0.3491 (11)	0.0465 (9)	0.345 (7)
Bi3	-0.3820 (9)	0.2439 (7)	0.3524 (6)	0.0465 (9)	0.215 (2)
O1	-0.851 (3)	-0.145 (2)	-0.0148 (11)	0.049 (6)	1
O2	-0.705 (2)	0.139 (3)	0.2133 (11)	0.054 (6)	1
O3	-0.333333	0.333333	-0.1544 (18)	0.088 (6)	1
B1	-1	0	-0.0148 (18)	0.030 (6)	1
B2	-1	0	0.217 (3)	0.056 (11)	1
$\text{BaBi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{B}_2\text{O}_7$					
Ba1	0.333333	0.666667	0.1638 (4)	0.017 (2)	0.2479 (8)
Bi1	0.3774 (13)	0.672 (4)	0.1994 (2)	0.0299 (8)	0.1891 (8)
Eu1'	0.3774 (13)	0.672 (4)	0.1994 (2)	0.0299 (8)	0.0616 (8)
Ba2	-0.333333	0.333333	0.0385 (10)	0.047 (4)	0.420 (3)
Bi2	-0.333333	0.333333	0.0087 (5)	0.0299 (8)	0.580 (3)
Ba3	-0.333333	0.333333	0.359 (2)	0.057 (9)	0.351 (3)
Bi3	-0.3894 (5)	0.312 (3)	0.3526 (8)	0.0299 (8)	0.2162 (11)
O1	-0.856 (3)	-0.141 (4)	-0.0203 (13)	0.071 (8)	1
O2	-0.699 (2)	0.151 (3)	0.2124 (15)	0.056 (6)	1
O3	-0.333333	0.333333	-0.149 (3)	0.098 (7)	1
B1	-1	0	-0.021 (5)	0.014 (2)	1
B2	-1	0	0.2221 (18)	0.012 (4)	1
$\text{BaBi}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{B}_2\text{O}_7$					
Ba1	0.333333	0.666667	0.1636 (6)	0.021 (2)	0.280 (3)
Bi1	0.331 (5)	0.6159 (14)	0.19725 (16)	0.0176 (2)	0.207 (3)
Eu1'	0.331 (5)	0.6159 (14)	0.19725 (16)	0.0176 (2)	0.034 (3)
Ba2	-0.333333	0.333333	0.0440 (5)	0.0255 (2)	0.273
Bi2	-0.333333	0.333333	0.00802 (17)	0.0729 (18)	0.45 (2)
Eu2'	-0.333333	0.333333	0.00802 (17)	0.0729 (18)	0.28 (2)
Ba3	-0.333333	0.333333	0.3511 (10)	0.053 (9)	0.469 (1)
Bi3	-0.405 (4)	0.303 (7)	0.3518 (8)	0.0425 (13)	0.177 (1)
O1	-0.857 (3)	-0.154 (3)	-0.0204 (13)	0.051 (7)	1
O2	-0.702 (3)	0.153 (4)	0.2137 (14)	0.055 (8)	1
O3	-0.333333	0.333333	-0.154 (2)	0.095 (7)	1

B1	-1	0	-0.0300 (19)	0.025 (7)	1
B2	-1	0	0.210 (2)	0.030 (7)	1

Таблица А 2 – Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) фотолуминофоров
 $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10; 0.20; 0.40$)

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
BaBi_{1.9}Eu_{0.1}B₂O₇						
Ba1	0.030 (3)	0.030 (3)	0.005 (3)	0.0152 (15)	0	0
Bi1	0.011 (3)	0.019 (3)	0.029 (2)	-0.001 (3)	0.0011 (12)	0.0001 (9)
Eu1'	0.011 (3)	0.019 (3)	0.029 (2)	-0.001 (3)	0.0011 (12)	0.0001 (9)
Ba2	0.037 (3)	0.037 (3)	0.035 (5)	0.0185 (13)	0	0
Bi2	0.0581 (15)	0.0581 (15)	0.0142 (19)	0.0290 (7)	0	0
Ba3	0.0536 (13)	0.0536 (13)	0.0324 (8)	0.0268 (6)	0	0
Bi3	0.0536 (13)	0.0536 (13)	0.0324 (8)	0.0268 (6)	0	0
O1	0.054 (8)	0.014 (5)	0.084 (10)	0.021 (5)	0.001 (6)	0.009 (4)
O2	0.039 (6)	0.040 (7)	0.058 (8)	0.001 (5)	-0.021 (6)	0.007 (5)
O3	0.116 (8)	0.116 (8)	0.031 (7)	0.058 (4)	0	0
B2	0.030 (9)	0.030 (9)	0.11 (3)	0.015 (5)	0	0
BaBi_{1.8}Eu_{0.2}B₂O₇						
Ba1	0.020 (3)	0.020 (3)	0.010 (4)	0.0099 (14)	0	0
Bi1	0.0116 (11)	0.0453 (10)	0.0240 (10)	0.0076 (8)	0.0099 (9)	0.0044 (7)
Eu1'	0.0116 (11)	0.0453 (10)	0.0240 (10)	0.0076 (8)	0.0099 (9)	0.0044 (7)
Ba2	0.046 (3)	0.046 (3)	0.048 (11)	0.0231 (16)	0	0
Bi2	0.0116 (11)	0.0453 (10)	0.0240 (10)	0.0076 (8)	0.0099 (9)	0.0044 (7)
Ba3	0.057 (12)	0.057 (12)	0.018 (6)	0.000	0.000	0.0027 (8)
Bi3	0.0116 (11)	0.0453 (10)	0.0240 (10)	0.0076 (8)	0.0099 (9)	0.0044 (7)
O1	0.040 (8)	0.100 (11)	0.089 (11)	0.048 (8)	0.041 (7)	0.068 (9)
O2	0.015 (5)	0.043 (6)	0.111 (11)	0.016 (5)	0.020 (6)	0.034 (7)
O3	0.127 (10)	0.127 (10)	0.042 (12)	0.063 (5)	0	0
BaBi_{1.6}Eu_{0.4}B₂O₇						
Ba1	0.021 (3)	0.021 (3)	0.006 (4)	0.000	0.000	0.0005 (17)
Bi1	0.020 (7)	0.011 (4)	0.014 (3)	-0.0010 (13)	-0.003 (2)	0.002 (8)
Eu1'	0.020 (7)	0.011 (4)	0.014 (3)	-0.0010 (13)	-0.003 (2)	0.002 (8)
Ba2	0.020 (3)	0.020 (3)	0.021 (6)	0.000	0.000	0.0101 (16)
Bi2	0.069 (3)	0.069 (3)	0.034 (4)	0.000	0.000	0.0346 (13)
Eu2'	0.069 (3)	0.069 (3)	0.034 (4)	0.000	0.000	0.0346 (13)
Ba3	0.054 (15)	0.054 (15)	0.016 (6)	0.000	0.000	0.0027 (8)

Bi3	0.033 (3)	0.034 (4)	0.046 (3)	0.006 (4)	0.005 (5)	0.015 (4)
O1	0.022 (8)	0.049 (10)	0.094 (11)	0.027 (7)	0.004 (6)	0.020 (6)
O2	0.035 (8)	0.056 (11)	0.082 (10)	0.028 (8)	-0.021 (7)	0.006 (7)
O3	0.122 (10)	0.122 (10)	0.040 (8)	0.061 (5)	0	0

Таблица А 3 – Координаты атомов, эквивалентные параметры изотропного смещения (\AA^2) и заселенности для фотолуминофоров $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.30$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Заселенность
$\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$					
Ba1	0.333333	0.666667	0.1631 (4)	0.0424 (4)	0.3472 (12)
Bi1	0.364 (2)	0.7335 (8)	0.19420 (14)	0.0424 (4)	0.2303 (4)
Ba2	-0.333333	0.333333	0.0448 (6)	0.0424 (4)	0.2286 (10)
Bi2	-0.333333	0.333333	0.00702 (12)	0.0424 (4)	0.6938 (3)
Sm2'	-0.333333	0.333333	0.00702 (12)	0.0424 (4)	0.0486 (4)
Ba3	-0.333333	0.333333	0.3533 (5)	0.0424 (4)	0.4142 (16)
Bi3	-0.3820 (13)	0.2415 (5)	0.3443 (3)	0.0424 (4)	0.1905 (5)
O1	-0.857 (2)	-0.144 (2)	-0.0133 (14)	0.052 (6)	1
O2	-0.699 (3)	0.146 (3)	0.2129 (14)	0.051 (6)	1
O3	-0.333333	0.333333	-0.155 (2)	0.093 (9)	1
B1	-1	0	-0.028 (3)	0.033 (9)	1
B2	-1	0	0.204 (3)	0.046 (12)	1
$\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$					
Ba1	0.333333	0.666667	0.1703 (8)	0.0402 (6)*	0.407 (15)
Bi1	0.3579 (18)	0.6257 (16)	0.1970 (2)	0.0402 (6)*	0.226 (5)
Ba2	-0.333333	0.333333	0.0495 (15)	0.0402 (6)*	0.200 (16)
Bi2	-0.333333	0.333333	0.0095 (2)	0.0402 (6)*	0.468 (7)
Sm2'	-0.333333	0.333333	0.0095 (2)	0.0402 (6)*	0.332 (17)
Ba3	-0.333333	0.333333	0.3511 (14)	0.0402 (6)*	0.40 (2)
Bi3	-0.3834 (14)	0.3622 (14)	0.3511 (10)	0.0402 (6)*	0.179 (7)
O1	-0.850 (2)	-0.143 (3)	-0.0169 (16)	0.056 (4)	1
O2	-0.702 (3)	0.151 (3)	0.2131 (17)	0.056 (4)	1
O3	-0.333333	0.333333	-0.156 (3)	0.056 (4)	1
B1	-1	0	-0.029 (4)	0.037 (6)	1
B2	-1	0	0.212 (3)	0.037 (6)	1

Таблица А 4 – Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) фотолуминофоров $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$)

$\text{Ba}_{0.99}\text{Bi}_{1.96}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$						
Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0.0497 (5)	0.0497(5)	0.0277(5)	0.0249(3)	0	0
Bi1	0.0497 (5)	0.0497(5)	0.0277(5)	0.0249(3)	0	0
Ba2	0.0497 (5)	0.0497(5)	0.0277(5)	0.0249(3)	0	0
Bi2	0.0497 (5)	0.0497(5)	0.0277(5)	0.0249(3)	0	0
Sm2'	0.0497 (5)	0.0497(5)	0.0277(5)	0.0249(3)	0	0
Ba3	0.0497 (5)	0.0497(5)	0.0277(5)	0.0249(3)	0	0
Bi3	0.0497 (5)	0.0497(5)	0.0277(5)	0.0249(3)	0	0
O1	0.041 (6)	0.023 (5)	0.099(14)	0.020 (5)	0.016 (7)	0.004 (6)
O2	0.023 (6)	0.048 (8)	0.064(10)	0.006 (6)	0.000 (6)	0.018 (7)
O3	0.123 (13)	0.123(13)	0.034 (9)	0.062 (6)	0	0
B1	0.028 (10)	0.028(10)	0.045(17)	0.014 (5)	0	0
B2	0.046 (14)	0.046(14)	0.05 (2)	0.023 (7)	0	0
$\text{Ba}_{1.00}\text{Bi}_{1.71}\text{Sm}_{0.30}\text{B}_2\text{O}_7$						
O1	0.026(4)	0.071(6)	0.090(5)	0.038(5)	-0.011(5)	-0.014(6)
O2	0.026(4)	0.071(6)	0.090(5)	0.038(5)	-0.011(5)	-0.014(6)
O3	0.026(4)	0.071(6)	0.090(5)	0.038(5)	-0.011(5)	-0.014(6)
B1	0.028(7)	0.028(7)	0.055(14)	0.014(3)	0	0
B2	0.028(7)	0.028(7)	0.055(14)	0.014(3)	0	0

Таблица А 5 – Координаты атомов, эквивалентные параметры изотропного смещения (\AA^2) и заселенности для фотолуминофоров $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.10, 0.30, 0.40$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Заселенность
$\text{BaBi}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_7$					
Ba1	0.333333	0.666667	0.1652 (6)	0.0374 (4)	0.300 (8)
Bi1	0.3679 (16)	0.7329 (6)	0.19578 (17)	0.0374 (4)	0.246 (3)
Ba2	-0.333333	0.333333	0.0415 (7)	0.0374 (4)	0.329 (8)
Bi2	-0.333333	0.333333	0.0073 (2)	0.0374 (4)	0.642 (8)
Ba3	-0.333333	0.333333	0.3596 (6)	0.0374 (4)	0.359 (11)
Bi3	-0.3761 (11)	0.2464 (5)	0.3466 (3)	0.0374 (4)	0.1728 (11)
Tb3'	-0.3761 (11)	0.2464 (5)	0.3466 (3)	0.0374 (4)	0.037 (4)
O1	-0.8530 (19)	-0.146 (2)	-0.0134 (13)	0.058 (6)	1
O2	-0.699 (2)	0.153 (2)	0.2129 (12)	0.042 (5)	1
O3	-0.333333	0.333333	-0.156 (2)	0.083 (7)	1
B1	-1	0	-0.032 (3)	0.051 (11)	1
B2	-1	0	0.209 (3)	0.048 (10)	1
$\text{BaBi}_{1.7}\text{Tb}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$					
Ba1	0.333333	0.666667	0.1705 (3)	0.0326 (3)	0.417 (8)
Bi1	0.3647 (19)	0.6356 (19)	0.19950 (16)	0.0326 (3)	0.223 (3)

Ba2	-0.333333	0.333333	0.0412 (5)	0.0326 (3)	0.410 (7)
Bi2	-0.333333	0.333333	0.0067 (3)	0.0326 (3)	0.590 (7)
Ba3	-0.333333	0.333333	0.3688 (11)	0.0326 (3)	0.176 (11)
Bi3	-0.3686 (12)	0.3680 (12)	0.3484 (2)	0.0326 (3)	0.1525
Tb3'	-0.3686 (12)	0.3680 (12)	0.3484 (2)	0.0326 (3)	0.100 (4)
O1	-0.848 (2)	-0.144 (2)	-0.0180 (12)	0.053 (6)	1
O2	-0.7024 (5)	0.145 (2)	0.2137 (13)	0.043 (5)	1
O3	-0.333333	0.333333	-0.154 (2)	0.107 (9)	1
B1	-1	0	-0.028 (2)	0.031 (8)	1
B2	-1	0	0.209 (2)	0.043 (10)	1
BaBi_{1.6}Tb_{0.4}B₂O₇					
Ba1	0.333333	0.666667	0.1657 (6)	0.0368 (4)	0.288 (8)
Bi1	0.3629 (19)	0.6382 (19)	0.19756 (11)	0.0368 (4)	0.237 (3)
Ba2	-0.333333	0.333333	0.0403 (4)	0.0368 (4)	0.421 (7)
Bi2	-0.333333	0.333333	0.00700 (18)	0.0368 (4)	0.582 (7)
Ba3	-0.333333	0.333333	0.3631 (7)	0.0368 (4)	0.313 (11)
Bi3	-0.3684 (13)	0.3722 (13)	0.3492 (3)	0.0368 (4)	0.1022
Tb3'	-0.3684 (13)	0.3722 (13)	0.3492 (3)	0.0368 (4)	0.127 (4)
O1	-0.852 (2)	-0.146 (2)	-0.0105 (13)	0.069 (6)	1
O2	-0.704 (2)	0.153 (2)	0.2189 (11)	0.047 (4)	1
O3	-0.333333	0.333333	-0.1539 (16)	0.095 (8)	1
B1	-1	0	-0.029 (3)	0.046 (8)	1
B2	-1	0	0.2109 (19)	0.048 (9)	1

Таблица А 6 – Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) фотолуминофоровBaBi_{2-x}Tb_xB₂O₇ ($x = 0.10, 0.30, 0.40$)

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
BaBi_{1.9}Tb_{0.1}B₂O₇						
Ba1	0.0443 (4)	0.0443 (4)	0.0238 (7)	0.0221 (2)	0	0
Bi1	0.0443 (4)	0.0443 (4)	0.0238 (7)	0.0221 (2)	0	0
Ba2	0.0443 (4)	0.0443 (4)	0.0238 (7)	0.0221 (2)	0	0
Bi2	0.0443 (4)	0.0443 (4)	0.0238 (7)	0.0221 (2)	0	0
Ba3	0.0443 (4)	0.0443 (4)	0.0238 (7)	0.0221 (2)	0	0
Bi3	0.0443 (4)	0.0443 (4)	0.0238 (7)	0.0221 (2)	0	0
Tb3'	0.0443 (4)	0.0443 (4)	0.0238 (7)	0.0221 (2)	0	0
O1	0.032 (4)	0.040 (5)	0.120 (16)	0.032 (4)	0.002 (6)	-0.008 (7)
O2	0.022 (5)	0.049 (6)	0.052 (8)	0.017 (4)	0.002 (5)	-0.008 (6)
O3	0.110 (9)	0.110 (9)	0.027 (10)	0.055 (4)	0	0
B1	0.044 (10)	0.044 (10)	0.06 (3)	0.022 (5)	0	0
B2	0.064 (13)	0.064 (13)	0.016 (13)	0.032 (7)	0	0
BaBi_{1.7}Tb_{0.3}B₂O₇						
Ba1	0.0410 (4)	0.0410 (4)	0.0157 (6)	0.0205 (2)	0	0
Bi1	0.0410 (4)	0.0410 (4)	0.0157 (6)	0.0205 (2)	0	0

Ba2	0.0410 (4)	0.0410 (4)	0.0157 (6)	0.0205 (2)	0	0
Bi2	0.0410 (4)	0.0410 (4)	0.0157 (6)	0.0205 (2)	0	0
Ba3	0.0410 (4)	0.0410 (4)	0.0157 (6)	0.0205 (2)	0	0
Bi3	0.0410 (4)	0.0410 (4)	0.0157 (6)	0.0205 (2)	0	0
Tb3'	0.0410 (4)	0.0410 (4)	0.0157 (6)	0.0205 (2)	0	0
O1	0.043 (5)	0.031 (5)	0.100 (13)	0.030 (4)	-0.002 (7)	-0.006 (6)
O2	0.035 (6)	0.028 (5)	0.058 (8)	0.010 (5)	0.008 (6)	-0.005 (6)
O3	0.152 (12)	0.152 (12)	0.016 (8)	0.076 (6)	0	0
B1	0.028 (8)	0.028 (8)	0.037 (16)	0.014 (4)	0	0
B2	0.063 (14)	0.063 (14)	0.003 (10)	0.031 (7)	0	0
BaBi_{1.6}Tb_{0.4}B₂O₇						
Ba1	0.0431 (4)	0.0431 (4)	0.0243 (6)	0.0216 (2)	0	0
Bi1	0.0431 (4)	0.0431 (4)	0.0243 (6)	0.0216 (2)	0	0
Ba2	0.0431 (4)	0.0431 (4)	0.0243 (6)	0.0216 (2)	0	0
Bi2	0.0431 (4)	0.0431 (4)	0.0243 (6)	0.0216 (2)	0	0
Ba3	0.0431 (4)	0.0431 (4)	0.0243 (6)	0.0216 (2)	0	0
Bi3	0.0431 (4)	0.0431 (4)	0.0243 (6)	0.0216 (2)	0	0
Tb3'	0.0431 (4)	0.0431 (4)	0.0243 (6)	0.0216 (2)	0	0
O1	0.044 (5)	0.039 (5)	0.134 (14)	0.028 (4)	0.009 (7)	0.007 (7)
O2	0.025 (5)	0.038 (5)	0.073 (8)	0.013 (4)	0.010 (5)	0.002 (5)
O3	0.126 (11)	0.126 (11)	0.032 (9)	0.063 (5)	0	0
B1	0.033 (9)	0.033 (9)	0.071 (17)	0.017 (4)	0	0
B2	0.059 (13)	0.059 (13)	0.025 (12)	0.030 (6)	0	0

Таблица А 7 – Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений
бората Ba₃Y₂(BO₃)₄

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}	Заселенность
Ba1	0.1343(6)	0.58766(3)	0.18618(5)	0.03241(16)	0.768(3)
Y1'	0.01343(6)	0.58766(3)	0.18618(5)	0.03241(16)	0.232(3)
Ba2	-0.30964(7)	0.62185(3)	-0.15091(6)	0.0328(18)	0.59(3)
Y2'	-0.30964(7)	0.62185(3)	-0.15091(6)	0.0328(18)	0.409(3)
Y3	-0.1840(1)	0.75	0.4806(1)	0.0373(3)	0.718(10)
Ba3'	-0.1840(1)	0.75	0.4806(1)	0.0373(3)	0.282(10)
O1	-0.4529(8)	0.8221(3)	0.5856(7)	0.06(2)	1
O2	-0.632(1)	0.75	0.750(1)	0.061(3)	1
O3	0.121(2)	0.75	0.490 (1)	0.12(7)	1
O4	-0.141(1)	0.8958(6)	0.451(1)	0.126(4)	1
O5	-0.103(1)	0.9497(7)	0.6756(7)	0.149(5)	1
O6	-0.289(1)	1.0119(6)	0.514(1)	0.143(5)	1
O7	0.243 (2)	0.8216 (6)	0.303 (2)	0.28 (1)	1

B1	-0.512 (2)	0.75	0.64(1)	0.039(3)	1
B2	0.20(2)	0.75	0.356(1)	0.041(3)	1
B3	-0.178(1)	0.9532(5)	0.5445(7)	0.035(2)	1

Таблица А 8– Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0.0287(3)	0.0294(3)	0.0392(3)	0.0024(2)	0.0032(2)	0.00188(19)
Y1'	0.0287(3)	0.0294(3)	0.0392(3)	0.0024(2)	0.0032(2)	0.00188(19)
Ba2	0.0354(3)	0.0248(3)	0.0382(3)	0.0064(2)	0.0042(2)	-0.0028(2)
Y2'	0.0354(3)	0.0248(3)	0.0382(3)	0.0064(2)	0.0042(2)	-0.0028(2)
Y3	0.036(5)	0.0293(5)	0.0466(6)	0	0.0084(4)	0
Ba3'	0.036(5)	0.0293(5)	0.0466(6)	0	0.0084(4)	0
O1	0.064(4)	0.029(3)	0.086(5)	-0.008(3)	0.021(3)	0
O2	0.075(6)	0.051(5)	0.058(5)	0	0.029(5)	0
O3	0.094(9)	0.192(15)	0.075(9)	0	0.004(7)	0
O4	0.104(7)	0.141(8)	0.133(8)	-0.056(6)	0.066(6)	-0.074(6)
O5	0.198(10)	0.2(11)	0.05(5)	-0.104(9)	-0.05(5)	0.056(6)
O6	0.061(6)	0.083(7)	0.284(14)	0.028(5)	0.007(6)	0.03(7)
O7	0.153(12)	0.31(2)	0.38(2)	-0.07(13)	0.014(13)	0.23(19)

Таблица А 9 – Расчет валентных усилий для боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{REE}, \text{Bi}^{3+}$)

Связь	Длина связи (\AA)	Валентное усилие (в. е.)	Связь	Длина связи (\AA)	Валентное усилие (в. е.)
Ca1/La1—O4	2.342 (15)	0.50	Ca1/Eu1—O1	2.261 (8)	0.52
Ca1/La1—O7	2.436 (14)	0.39	Ca1/Eu1—O4	2.359 (8)	0.40
Ca1/La1—O6	2.446 (16)	0.38	Ca1/Eu1—O6	2.379 (8)	0.38
Ca1/La1—O4	2.461 (15)	0.36	Ca1/Eu1—O6	2.430 (8)	0.33
Ca1/La1—O5	2.496 (17)	0.33	Ca1/Eu1—O7	2.438 (8)	0.32
Ca1/La1—O1	2.589 (10)	0.26	Ca1/Eu1—O5	2.546 (8)	0.24
Ca1/La1—O6	2.719 (16)	0.18	Ca1/Eu1—O7	2.547 (7)	0.24
<Ca1/La1—O> ₇	2.498	$\Sigma 2.40$ (2.58)	<Ca1/Eu1—O> ₇	2.422	$\Sigma 2.42$ (2.47)
Ca1/La1—O4	2.804 (16)	0.14	Ca1/Eu1—O4	2.953 (8)	0.08
<Ca1/La1—O> ₈	2.537	$\Sigma 2.54$ (2.58)	<Ca1/Eu1—O> ₈	2.489	$\Sigma 2.50$ (2.47)
Ca1/La1—O6	3.382 (17)		Ca1/Eu1—O6	3.539(8)	
Ca2/La2—O3	2.385 (10)	0.40	Ca2/Eu2—O6	2.353 (8)	0.38

Ca2/La2—O7	2.436 (14)	0.35	Ca2/Eu2—O1	2.363 (7)	0.37
Ca2/La2—O7	2.465 (15)	0.32	Ca2/Eu2—O3	2.465 (8)	0.28
Ca2/La2—O6	2.499 (15)	0.30	Ca2/Eu2—O5	2.574 (8)	0.21
Ca2/La2—O2	2.567 (14)	0.25	Ca2/Eu2—O2	2.614 (8)	0.19
Ca2/La2—O1	2.791 (10)	0.13	Ca2/Eu2—O5	2.715 (7)	0.14
Ca2/La2—O1	2.793 (14)	0.13	Ca2/Eu2—O4	2.788 (8)	0.12
<Ca2/La2—O> ₇	2.562	$\Sigma 1.89$ (2.40)	<Ca2/Eu2—O> ₇	2.553	$\Sigma 1.69$ (2.26)
Ca2/La2—O5	2.858 (16)	0.11	Ca2/Eu2—O1	2.890 (8)	0.09
<Ca2/La2—O> ₈	2.599	$\Sigma 2.00$ (2.40)	<Ca2/Eu2—O> ₈	2.595	$\Sigma 1.78$ (2.26)
Ca2/La2—O2	3.107 (17)	0.06	Ca2/Eu2—O7	2.963 (9)	0.07
<Ca2/La2—O> ₉	2.656	$\Sigma 2.06$ (2.40)	<Ca2/Eu2—O> ₉	2.636	$\Sigma 1.85$ (2.26)
Ca2/La2—O6	3.659 (16)		Ca2/Eu2—O2	3.396 (8)	
Ca3/La3—O3	2.331 (16)	0.38	Ca3/Eu3—O2	2.33 (1)	0.44
Ca3/La3—O2	2.370 (19)	0.34	Ca3/Eu3—O3	2.42 (1)	0.34
Ca3/La3—O1	2.474 (14)	0.26	Ca3/Eu3—O7	2.442 (7)	0.33
Ca3/La3—O1	2.474 (14)	0.26	Ca3/Eu3—O7	2.442 (7)	0.33
Ca3/La3—O4	2.565 (18)	0.20	Ca3/Eu3—O1	2.445 (7)	0.32
Ca3/La3—O4	2.565 (18)	0.20	Ca3/Eu3—O1	2.445 (7)	0.32
Ca3/La3—O5	2.596 (15)	0.19	Ca3/Eu3—O4	2.525 (8)	0.26
Ca3/La3—O5	2.596 (15)	0.19	Ca3/Eu3—O4	2.525 (8)	0.26
<Ca3/La3—O> ₈	2.496	$\Sigma 2.03$ (2.04)	<Ca3/Eu3—O> ₈	2.448	$\Sigma 2.543$ (2.59)
Ca3/La3—O4x2	3.786 (16)		Ca3/Eu3—O5x2	3.673 (8)	
$\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$			$\text{Sr}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$		
Sr1/Bi1—O5	2.478 (18)	0.37	Sr1/Eu1—O3	2.271 (13)	0.64
Sr1/Bi1—O6	2.503 (16)	0.35	Sr1/Eu1—O5	2.395 (15)	0.46
Sr1/Bi1—O3	2.517 (16)	0.33	Sr1/Eu1—O7	2.441 (15)	0.40
Sr1/Bi1—O6	2.559 (16)	0.30	Sr1/Eu1—O6	2.520 (16)	0.32
Sr1/Bi1—O4	2.59 (3)	0.27	Sr1/Eu1—O7	2.5840 (15)	0.27
Sr1/Bi1—O1	2.710 (13)	0.20	Sr1/Eu1—O1	2.666 (15)	0.22
Sr1/Bi1—O3	2.720 (17)	0.19	Sr1/Eu1—O3	2.846 (14)	0.13
<Sr1/Bi1—O> ₇	2.582	$\Sigma 2.02$ (2.21)	<Sr1/Eu1—O> ₇	2.532	$\Sigma 2.43$ (2.34)
Sr1/Bi1—O4	3.03 (3)	0.08	Sr1/Eu1—O5	2.882 (15)	0.12
<Sr1/Bi1—O> ₈	2.638	$\Sigma 2.10$ (2.21)	<Sr1/Eu1—O> ₈	2.576	$\Sigma 2.57$ (2.34)
Sr1/Bi1—O3	3.580 (17)		Sr1/Eu1—O7	3.530 (16)	
Sr2/Bi2—O3	2.444 (16)	0.40	Sr2/Eu2—O6	2.383 (14)	0.47
Sr2/Bi2—O5	2.45 (2)	0.40	Sr2/Eu2—O7	2.421 (15)	0.42
Sr2/Bi2—O7	2.567 (16)	0.29	Sr2/Eu2—O6	2.435 (16)	0.41
Sr2/Bi2—O5	2.58 (3)	0.28	Sr2/Eu2—O2	2.495 (10)	0.35
Sr2/Bi2—O2	2.660 (14)	0.22	Sr2/Eu2—O4	2.540 (11)	0.31
Sr2/Bi2—O1	2.783 (14)	0.16	Sr2/Eu2—O1	2.668 (15)	0.22
Sr2/Bi2—O1	2.877 (14)	0.12	Sr2/Eu2—O1	2.819 (15)	0.14
<Sr2/Bi2—O> ₇	2.660	$\Sigma 1.99$ (2.39)	<Sr2/Eu2—O> ₇	2.537	$\Sigma 2.32$ (2.34)
Sr2/Bi2—O4	2.92 (3)	0.11	Sr2/Eu2—O5	2.985 (15)	0.09
<Sr2/Bi2—O> ₈	2.638	$\Sigma 2.10$	<Sr2/Eu2—O> ₈	2.593	$\Sigma 2.41$

		(2.21)			(2.34)
Sr2/Bi2—O2	3.204 (18)	0.05	Sr2/Eu2—O7	3.141 (12)	0.06
<Sr2/Bi2—O> ₉	2.720	Σ 2.04 (2.39)	<Sr2/Eu2—O> ₉	2.654	Σ 2.47 (2.34)
Sr2/Bi2—O6	3.431 (18)		Sr2/Eu2—O5	3.432 (16)	
Sr3/Bi3—O7	2.41 (3)	0.43	Sr3/Eu3—O3	2.18 (2)	0.79
Sr3/Bi3—O2	2.462 (18)	0.37	Sr3/Eu3—O3	2.429 (15)	0.40
Sr3/Bi3—O4	2.518 (17)	0.32	Sr3/Eu3—O3	2.429 (15)	0.40
Sr3/Bi3—O4	2.518 (17)	0.32	Sr3/Eu3—O1	2.457 (15)	0.37
Sr3/Bi3—O6	2.544 (17)	0.30	Sr3/Eu3—O1	2.457 (15)	0.37
Sr3/Bi3—O6	2.544 (17)	0.30	Sr3/Eu3—O2	2.458 (15)	0.37
Sr3/Bi3—O1	2.567 (14)	0.28	Sr3/Eu3—O5	2.521 (14)	0.31
Sr3/Bi3—O1	2.567 (14)	0.28	Sr3/Eu3—O5	2.521 (14)	0.31
<Sr3/Bi3—O> ₈	2.509	Σ 2.59 (2.82)	<Sr3/Eu3—O> ₈	2.431	Σ 3.33 (2.63)
Sr3/Bi3—O6x2	3.796 (16)		Sr3/Eu3—O6x2	3.667 (16)	
	$\text{Sr}_3\text{Ho}_2(\text{BO}_3)_4$			$\text{Sr}_3\text{Er}_2(\text{BO}_3)_4$	
Sr1/Ho1—O3	2.44 (2)	0.38	Sr1/Er1—O3	2.419 (14)	0.40
Sr1/Ho1—O3	2.44 (2)	0.38	Sr1/Er1—O3	2.452 (14)	0.37
Sr1/Ho1—O5	2.480(19)	0.34	Sr1/Er1—O7	2.455 (13)	0.36
Sr1/Ho1—O7	2.499 (17)	0.33	Sr1/Er1—O6	2.481 (12)	0.34
Sr1/Ho1—O6	2.511 (19)	0.32	Sr1/Er1—O5	2.514 (15)	0.31
Sr1/Ho1—O7	2.650 (17)	0.22	Sr1/Er1—O7	2.663 (13)	0.21
Sr1/Ho1—O1	2.682 (13)	0.20	Sr1/Er1—O1	2.683 (9)	0.20
<Sr1/Ho1—O> ₇	2.529	Σ 2.17 (2.35)	<Sr1/Er1—O> ₇	2.523	Σ 2.19 (2.33)
Sr1/Ho1—O5	2.87 (3)	0.12	Sr1/Er1—O5	2.909 (15)	0.11
<Sr1/Ho1—O> ₈	2.571	Σ 2.29 (2.35)	<Sr1/Er1—O> ₈	2.572	Σ 2.30 (2.33)
Sr1/Ho1—O7	3.594 (17)		Sr1/Er1—O7	3.579(14)	
Sr2/Ho2—O7	2.416 (18)	0.41	Sr2/Er2—O6	2.413(12)	0.41
Sr2/Ho2—O6	2.418 (19)	0.41	Sr2/Er2—O7	2.417 (13)	0.41
Sr2/Ho2—O4	2.463 (11)	0.36	Sr2/Er2—O4	2.463 (7)	0.36
Sr2/Ho2—O6	2.48 (3)	0.35	Sr2/Er2—O6	2.495 (14)	0.33
Sr2/Ho2—O2	2.537 (10)	0.30	Sr2/Er2—O2	2.540 (8)	0.29
Sr2/Ho2—O1	2.673 (13)	0.21	Sr2/Er2—O1	2.649 (9)	0.22
Sr2/Ho2—O1	2.819 (12)	0.14	Sr2/Er2—O1	2.814 (9)	0.14
<Sr2/Ho2—O> ₇	2.544	Σ 2.18 (2.31)	<Sr2/Er2—O> ₇	2.541	Σ 2.15 (2.31)
Sr2/Ho2—O5	3.07 (3)	0.07	Sr2/Er2—O5	3.009 (15)	0.08
<Sr2/Ho2—O> ₈	2.609	Σ 2.24 (2.31)	<Sr2/Er2—O> ₈	2.600	Σ 2.24 (2.31)
Sr2/Ho2—O2	3.161 (12)	0.06	Sr2/Er2—O2	3.159 (10)	0.05
<Sr2/Ho2—O> ₉	2.695	Σ 2.31 (2.31)	<Sr2/Er2—O> ₉	2.662	Σ 2.29 (2.31)
Sr2/Ho2—O3	3.333 (18)		Sr2/Er2—O5	3.793(12)	
Sr3/Ho3—O5	2.42 (2)	0.37	Sr3/Er3—O3	2.377 (12)	0.41
Sr3/Ho3—O5	2.42 (2)	0.37	Sr3/Er3—O5	2.384 (12)	0.40
Sr3/Ho3—O2	2.428 (15)	0.37	Sr3/Er3—O5	2.384 (12)	0.40
Sr3/Ho3—O2	2.434 (17)	0.36	Sr3/Er3—O4	2.385 (15)	0.40
Sr3/Ho3—O1	2.485 (12)	0.31	Sr3/Er3—O1	2.482 (8)	0.31

Sr3/Ho3—O1	2.485 (12)	0.31	Sr3/Er3—O1	2.482 (8)	0.31
Sr3/Ho3—O3	2.598 (18)	0.23	Sr3/Er3—O3	2.541 (15)	0.26
Sr3/Ho3—O3	2.598 (18)	0.23	Sr3/Er3—O3	2.541 (15)	0.26
		$\Sigma 2.56$			$\Sigma 2.73$
<Sr3/Ho3—O> ₈	2.483	(2.68)	<Sr3/Er3—O> ₈	2.447	(2.70)
Sr3/Ho3—O6x2	3.749 (19)		Sr3/Er3—O6x2	3.770 (12)	
Ba₃Pr₂(BO₃)₄			Ba₃Eu₂(BO₃)₄		
Ba1/Pr1—O7	2.586 (87)	0.39	Ba1/Eu1—O4	2.565 (14)	0.39
Ba1/Pr1—O6	2.594 (98)	0.38	Ba1/Eu1—O4	2.573 (14)	0.38
Ba1/Pr1—O4	2.596 (86)	0.38	Ba1/Eu1—O1	2.585 (15)	0.37
Ba1/Pr1—O4	2.643 (1)	0.34	Ba1/Eu1—O2	2.591 (15)	0.36
Ba1/Pr1—O5	2.722 (63)	0.27	Ba1/Eu1—O3	2.690 (14)	0.28
Ba1/Pr1—O6	2.793 (49)	0.22	Ba1/Eu1—O1	2.769 (14)	0.22
Ba1/Pr1—O1	2.804 (95)	0.22	Ba1/Eu1—O6	2.800 (12)	0.21
		$\Sigma 2.20$			$\Sigma 2.20$
<Ba1/Pr1—O> ₇	2.677	(2.33)	<Ba1/Eu1—O> ₇	2.653	(2.35)
Ba1/Pr1—O5	3.020 (56)	0.12	Ba1/Eu1—O3	3.022 (14)	0.11
		$\Sigma 2.32$			$\Sigma 2.32$
<Ba1/Pr1—O> ₈	2.720	(2.33)	<Ba1/Eu1—O> ₈	2.699	(2.35)
Ba1/Pr1—O6	3.688 (27)		Ba1/Eu1—O1	3.703(15)	
Ba2/Pr2—O7	2.571 (76)	0.41	Ba2/Eu2—O4	2.540 (15)	0.41
Ba2/Pr2—O3	2.592 (10)	0.38	Ba2/Eu2—O4	2.549 (14)	0.40
Ba2/Pr2—O6	2.600 (35)	0.38	Ba2/Eu2—O1	2.580 (16)	0.36
Ba2/Pr2—O7	2.645 (82)	0.33	Ba2/Eu2—O2	2.613 (11)	0.33
Ba2/Pr2—O2	2.762 (98)	0.24	Ba2/Eu2—O3	2.690 (11)	0.27
Ba2/Pr2—O1	2.825 (77)	0.20	Ba2/Eu2—O1	2.768 (12)	0.22
Ba2/Pr2—O1	3.010 (18)	0.12	Ba2/Eu2—O6	2.987 (11)	0.12
		$\Sigma 2.07$			$\Sigma 2.12$
<Ba2/Pr2—O> ₇	2.715	(2.33)	<Ba2/Eu2—O> ₇	2.623	(2.39)
Ba2/Pr2—O5	3.039 (58)	0.11	Ba2/Eu2—O3	3.042 (14)	0.10
		$\Sigma 2.19$			$\Sigma 2.22$
<Ba2/Pr2—O> ₈	2.756	(2.33)	<Ba2/Eu2—O> ₈	2.675	(2.39)
Ba2/Pr2—O2	3.246 (30)	0.07	Ba2/Eu2—O1	3.284 (13)	0.05
		$\Sigma 2.25$			$\Sigma 2.27$
<Ba2/Pr2—O> ₉	2.810	(2.33)	<Ba2/Eu2—O> ₉	2.683	(2.39)
Ba2/Pr2—O6	3.764 (88)		Ba2/Eu2—O4	3.381 (15)	
Ba3/Pr3—O3	2.495 (52)	0.43	Ba3/Eu3—O5	2.401 (19)	0.55
Ba3/Pr3—O3	2.495 (52)	0.43	Ba3/Eu3—O3	2.453 (14)	0.48
Ba3/Pr3—O5	2.550 (10)	0.37	Ba3/Eu3—O3	2.453 (14)	0.48
Ba3/Pr3—O5	2.550 (10)	0.37	Ba3/Eu3—O7	2.467 (18)	0.46
Ba3/Pr3—O1	2.570 (89)	0.35	Ba3/Eu3—O6	2.535 (11)	0.38
Ba3/Pr3—O1	2.570 (89)	0.35	Ba3/Eu3—O6	2.535 (11)	0.38
Ba3/Pr3—O4	2.604 (47)	0.32	Ba3/Eu3—O4	2.699 (15)	0.25
Ba3/Pr3—O4	2.604 (47)	0.32	Ba3/Eu3—O4	2.699 (15)	0.25
		$\Sigma 2.96$			$\Sigma 3.21$
<Ba3/Pr3—O> ₈	2.564	(2.67)	<Ba3/Eu3—O> ₈	2.530	(2.52)
Ba3/Pr3—O4x2	3.942 (75)		Ba3/Eu3—O4x2	3.900 (15)	
Ba1/Y1—O7	2.491(12)	0.49			
Ba1/Y1—O7	2.577(11)	0.39			
Ba1/Y1—O5	2.662(10)	0.31			

Ba1/Y1—O4	2.685(9)	0.29
Ba1/Y1—O6	2.718(11)	0.26
Ba1/Y1—O6	2.778(11)	0.22
Ba1/Y1—O1	2.864(7)	0.18
		Σ 2.11
<Ba1/Y1—O> ₇	2.682	(2.23)
Ba1/Y1—O4	2.934(9)	0.15
		Σ 2.29
<Ba1/Y1—O> ₈	2.714	(2.23)
Ba1/Y1—O6	3.643 (11)	
Ba2/Y2—O6	2.369(11)	0.59
Ba2/Y2—O5	2.493(10)	0.43
Ba2/Y2—O5	2.574(11)	0.34
Ba2/Y2—O3	2.615(6)	0.31
Ba2/Y2—O2	2.646(6)	0.28
Ba2/Y2—O1	2.768(7)	0.20
Ba2/Y2—O1	2.947(7)	0.12
		Σ 2.27
<Ba2/Y2—O> ₇	2.631	(2.41)
Ba2/Y2—O4	3.128(9)	0.08
		Σ 2.35
<Ba2/Y2—O> ₈	2.693	(2.41)
Ba2/Y2—O7	3.283 (17)	0.05
		Σ 2.40
<Ba2/Y2—O> ₉	2.758	(2.41)
Ba2/Y2—O2	3.368 (8)	
Ba3/Y3—O3	2.347(11)	0.50
Ba3/Y3—O4	2.379(8)	0.46
Ba3/Y3—O4	2.379(8)	0.46
Ba3/Y3—O2	2.455(10)	0.37
Ba3/Y3—O1	2.554(6)	0.29
Ba3/Y3—O1	2.554(6)	0.29
Ba3/Y3—O7	2.849(17)	0.13
Ba3/Y3—O7	2.849(17)	0.13
		Σ 2.63
<Ba3/Y3—O> ₈	2.547	(2.72)
Ba3/Y3—O5	3.772 (11)	