

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ © 2022 г. С. В. Демина<sup>1, 2</sup>, А. П. Шаблинский<sup>1</sup>, Р. С. Бубнова<sup>1, \*</sup>, С. К. Филатов<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, ИНОЗ, каф. кристаллографии,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: rimta\_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.21 г.

После доработки 02.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования термического поведения бората  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  по данным порошковой терморентгенографии. Рассчитаны коэффициенты термического расширения. Описана взаимосвязь расширения с кристаллическим строением.

**Ключевые слова:** бораты ШЗМ и РЗЭ, кристаллическая структура, терморентгенография, термическое расширение

DOI: 10.31857/S013266512106007X

## ВВЕДЕНИЕ

Бораты щелочноземельных (ШЗМ) и редкоземельных (РЗЭ) элементов находят широкое применение в современной технике в качестве матриц для люминофоров, рабочих тел и нелинейно-оптических кристаллов для лазеров, а также в оптоэлектронных системах и устройствах [1]. В качестве люминофоров бораты применяются в LED дисплеях, лазерах, сцинтилляторах для детекторов излучения [2, 3]. Известно, что в высокомошных твердотельных лазерных системах, монокристалл люминофора, использующийся в качестве рабочего тела, может существенно нагреваться, и как следствие испытывать термические деформации, снижающие эффективность лазера [4], что делает исследование термического поведения лазерных материалов актуальной задачей.

Система  $\text{REE}_2\text{O}_3\text{—BaO—B}_2\text{O}_3$  перспективна для поиска новых боратов — потенциальных матриц люминофоров, в частности, авторами были обнаружены два новых бората  $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{V}_9\text{O}_{27}$  [5] и  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{V}_6\text{O}_{15}$  [6], а также получен люминофор с настраиваемой цветностью и хорошим квантовым выходом на основе последнего, допированного европием [7]. В системе  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—BaO—B}_2\text{O}_3$  известно 2 соединения:  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  [8] и  $\text{Ba}_6\text{Eu}_9\text{V}_{79}\text{O}_{138}$  [9]. Структура  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  была уточнена в работе [8], борат кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Rm*, структура состоит из изолированных треугольников  $\text{VO}_3$  и полиэдров Ba и Y, атомы которых занимают общие *M1*, *M2* и частную *M3* позиции. Это соединение принадлежит к семейству  $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$  (*A* = Ca, Sr, Ba, *M* = Ln, Y, Bi) [1], некоторые члены которого являются перспективными лазерными материалами [8–13].

По данным [8] соединение  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  является перспективным красноизлучающим люминофором с квантовым выходом более 90%.

В настоящей работе впервые методом терморентгенографии исследовано термическое поведение  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  в диапазоне температур 25–1000°C, рассчитаны значения коэффициентов термического расширения  $\alpha$ , построена характеристическая поверхность тензора термического расширения и приведена его структурная трактовка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез.* Образец  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  был получен методом твердофазного синтеза из реактивов  $\text{BaCO}_3$  “осч”,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  “осч” и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  “хч” в соответствующем стехиометрическом соотношении.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  предварительно просушивали в муфельной печи при температуре 900°C/1 ч, а  $\text{BaCO}_3$  – при температуре 600°C/3 ч. Полученную смесь тщательно перетирали в яшмовой ступке в течение 1 ч, а затем шихту отжигали в муфельной печи LOIP при температуре 600°C/3 ч. Далее проводили прессование отожженной шихты с помощью гидравлического пресса под давлением 80 бар. Осуществляли промежуточные перетирания шихты (10 мин) с целью получения гомогенного образца. Синтез проводили в несколько этапов: шихту отжигали при температуре 500°C/25 ч, перетирали и прессовали под давлением 80 бар, после чего выдерживали при температуре 910°C/30 ч, перетирали, прессовали заново и выдерживали при температуре 1000°C/60 ч.

Гомогенность полученных образцов была подтверждена методом порошковой рентгенографии (Rigaku MiniFlex II,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ , скорость 3 град/мин). Параметры элементарной ячейки бората  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  при комнатной температуре были уточнены методом наименьших квадратов по порошковым данным в программном комплексе PDWin (“Уточнение ПЭЯ”).

*Порошковая терморентгенография* выполнялась с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с высокотемпературной камерой SHT-1500 со следующими параметрами съемки:  $\text{CoK}\alpha$ , атм. воздуха, 25–1000°C, шаг  $20^\circ\text{C}$ , в режиме нагревания, шаг по  $2\theta$  0.02, экспозиция в точке 1 с. Обработку экспериментальных данных, вычисление параметров элементарной ячейки, аппроксимацию в функции от температуры и определение коэффициентов и фигур коэффициентов термического расширения и визуализация поверхности тензора термического расширения выполняли с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [15].

Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [16].

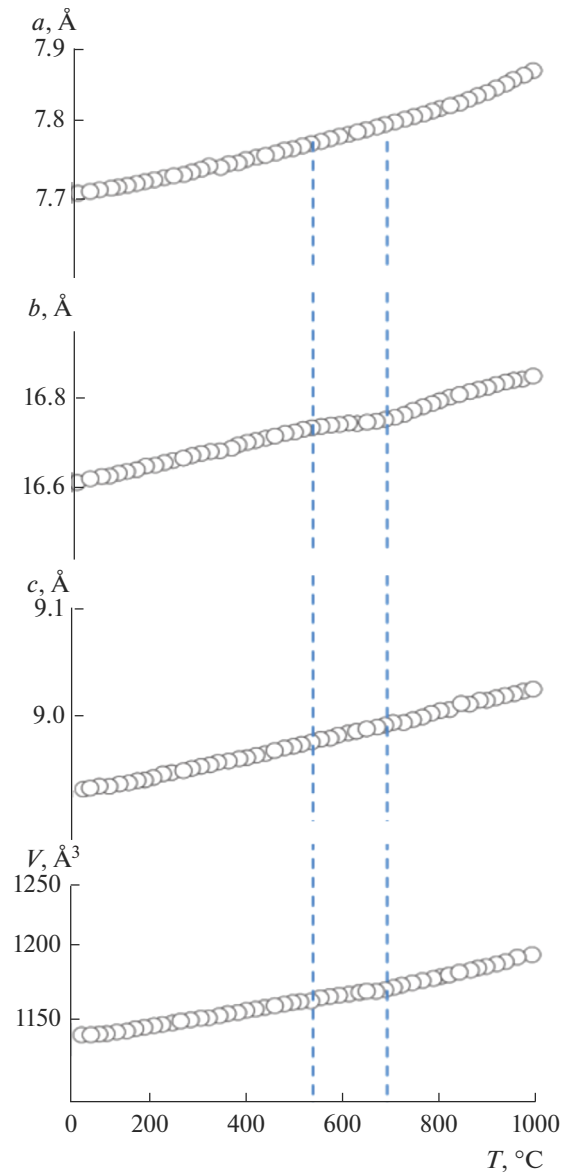
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии пр. гр.  $Pmna$ ,  $a = 7.708$  (2),  $b = 16.614$  (6),  $c = 8.943$  (2) Å,  $V = 1145.3$  (4) Å<sup>3</sup>. Атомы бора координированы тремя атомами кислорода, образуя треугольники  $\text{BO}_3$ , атомы европия и бария – восемью атомами кислорода. Структура содержит три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие, а одна частная.

Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени. Уравнения аппроксимации приведены в табл. 1. Для параметров  $a$ ,  $c$ ,  $V$  аппроксимация была проведена в одном интервале температур: 0–1000°C, для параметра  $b$ , у которого наблюдается выраженный перегиб на зависимости параметров элементарной ячейки от температуры, было взято два интервала: 0–500 и 640–1000°C. Графики зависимости параметров элементарной ячейки от температуры приведены на рис. 1.

**Таблица 1.** Уравнения аппроксимации параметров элементарной ячейки  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  ( $a_0 + a_1 \times 10^{-3}t + a_2 \times 10^{-6}t^2$ ) от температуры

Параметр	Интервал	$a_0$	$a_1$	$a_2$
$a(t)$ (Å)	0–1000°C	7.7139(7)	0.000090(3)	0.000000064(3)
$b(t)$ (Å)	0–500°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)	0–1000°C	8.9393(3)	0.000078(1)	0.000000013(1)
$V(t)$ (Å <sup>3</sup> )	0–1000°C	1145.9(3)	0.039(1)	0.000015(1)

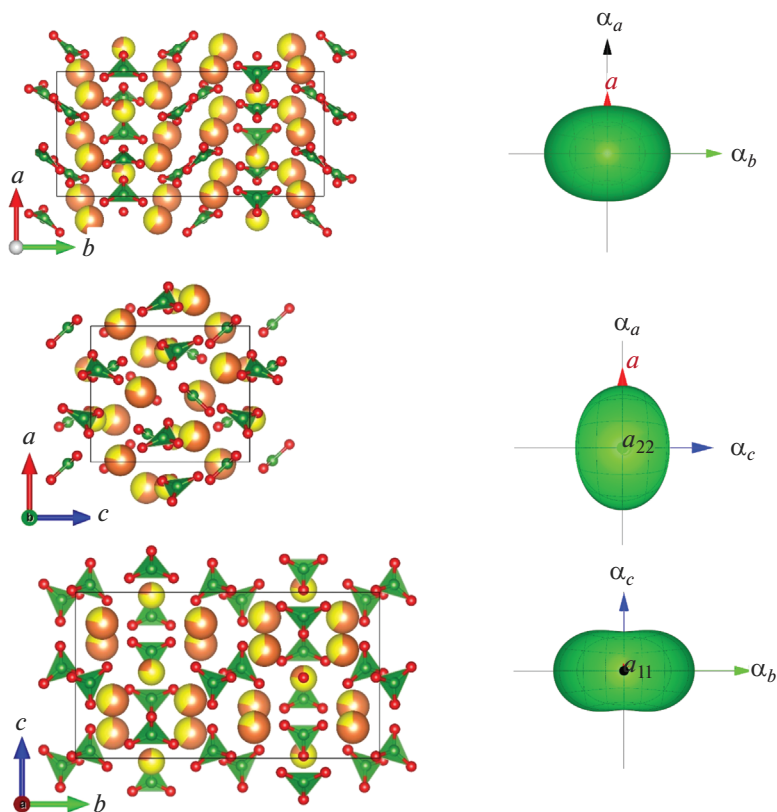

**Рис. 1.** Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ .

**Таблица 2.** Коэффициенты термического расширения  $\alpha$  ( $\times 10^6$ ) $^{\circ}\text{C}^{-1}$   $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  при некоторых температурах

$\alpha(\times 10^6)^{\circ}\text{C}^{-1}$	Температура, $^{\circ}\text{C}$					
	25	200	400	600	800	1000
$\alpha_a$	12.1(4)	15.0(1)	18.2(1)	21.5(1)	24.6(2)	27.8(4)
$\alpha_b$	15.9(3)	16.6(1)	17.3(2)	18.0(4)	21.6(4)	17.6(1)
$\alpha_c$	8.8(1)	9.3(9)	9.9(4)	10.4(4)	10.8(7)	11.5(1)
$\alpha_V$	36.9(1)	40.9(7)	45.4(3)	49.8(3)	57.1(6)	57.0(9)

Вычисленные по полиномам коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 2.

В температурном интервале приблизительно 500–640 $^{\circ}\text{C}$  наблюдается отчетливый изгиб на зависимости параметра  $b$  элементарной ячейки от температуры, что может быть связано с процессом перераспределения катионов в позициях  $M1$ – $M3$  с повыше-



**Рис. 2.** Кристаллическая структура  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  в сопоставлении с фигурами коэффициентов тензора термического расширения при комнатной температуре.

нием температуры, о чем упоминалось при изучении соединений этого семейства в работах [17–20].

На рис. 2 приведены три основные проекции кристаллической структуры  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$  в сопоставлении с фигурой тензора термического расширения при комнатной температуре. Из рисунка видно, что наибольшее термическое расширение наблюдается вдоль оси  $a$ . Такой характер термического расширения может быть связан с предпочтительной ориентировкой треугольных радикалов  $\text{BO}_3$  в плоскости  $bc$ . В соответствии с положениями высокотемпературной кристаллохимии боратов с изолированными треугольниками  $\text{BO}_3$  [21], термическое расширение максимально в направлении перпендикулярном предпочтительной ориентировки треугольников  $\text{BO}_3$  с сильными связями В–О.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучено термическое расширение бората  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ . Максимальное расширение наблюдается вдоль оси  $a$ , т.е. перпендикулярно плоскости предпочтительной ориентировки изолированных борокислородных треугольников в плоскости  $bc$ . На зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры примерно с  $500^\circ\text{C}$  наблюдается изгиб, предположительно связанный с началом перераспределения катионов по позициям.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0097-2019-0013, ИХС РАН) и проекта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ 18-29-12106 МК). Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Авторы признательны к. г.-м. н., доценту М.Г. Кржижановской за терморентгенографическую съемку.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khamaganova T.N.* Structural specific features and properties of alkaline-earth and rare-earth metal borates // Russian Chemical Bulletin. 2017. 66(2). P. 187–200.
2. *Huang X.* Solid-state lighting: red phosphor converts white LEDs // Nat. Photonics. 2014. 8. P. 748.
3. *Mondal K., Singh D.K., Manam J.* Spectroscopic behavior, thermal stability and temperature sensitivity of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  red emitting phosphor for solid state lighting application // J. Alloy. Comp. 2018. 761. P. 41–51.
4. *Блукманов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: Мисис. 2000. 432 с.
5. *Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Shablinskii A.P.* The novel borate  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$  with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion // Acta Cryst. 2019. B75. P. 697–703.
6. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K.* Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$  // Mat. Chem. Phys. 2019. 229. P. 355–361.
7. *Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Povolotckaia A.V., Shorets O.Yu., Filatov S.K.* Europium-activated phosphor  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ : influence of isomorphous substitution on photoluminescence properties // Ceramics International. 2021. 47(6). P. 8030–8034.
8. *Chen X., Zhao L., Chang X., Xiao W.* Syntheses, crystal structures, vibrational spectra, and luminescent properties of  $\text{M}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) // J. Solid State Chemistry. 2020. 283. P. 121163.
9. *Cong R., Zhou Z., Li Q., Sun J., Lin J., Yang T.* Approaching the structure of  $\text{REBaB}_9\text{O}_{16}$  ( $\text{RE} = \text{rare earth}$ ) by characterizations of its new analogue  $\text{Ba}_6\text{Bi}_9\text{B}_7\text{O}_{138}$  // J. Materials Chemistry. 2015. P. 1–7.
10. *Pan J., Lin Z., Hu Z., Zhang L., Wang G.* Crystal growth and spectral properties of  $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$  crystal // Optical Materials. 2006. 12. P. 250–254.
11. *Zhang Y., Lin Z., Hu Z., Wang G.* Growth and spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$  crystal // J. Solid State Chemistry. 2004. 177. P. 3183–3186.
12. *He L., Wang Y.* Synthesis of  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  and its photoluminescence under UV and VUV excitation // J. Alloys and Compounds. 2007. 431. P. 226–229.
13. *Mill B.V., Tkachuk A.M., Belokoneva E.L., Ershova G.I., Mironov D.I., Razumova I.K.* Spectroscopic studies of  $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) crystals // J. Alloys and Compounds. 1998. P. 291–294.

14. 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. Crystal Growth. 2004. 260. P. 410–413.
15. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // Glass Physics and Chemistry. 44 (1). P. 33–40.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data // J. Applied Crystallography. 2011. 44. P. 1272–1276.
17. 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. Kristallogr. 2013. 228. P. 436–443.
18. Reuther C. Dis. Doctor rerum naturalis, Technischen Universitat Bergakademie, Freiberg. 2013.
19. 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 Sciences. 2017. P. 1–22.
20. 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  $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$  // Acta Cryst. 2020. 76. P. 554–562.
21. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб Наука. 2008. 760 с.